

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2010, том 52, № 1, с. 3–10

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:532.135

ВЯЗКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИАМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА И ЕГО СМЕСЕЙ С ПОЛИСУЛЬФОНОМ В ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ¹

© 2010 г. Г. К. Шамбилова, В. Е. Древаль, С. В. Котомин, В. Г. Куличихин

Учреждение Российской академии наук

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.10.2008 г.

Принята в печать 02.01.2009 г.

Изучены реологические свойства 5%-ных растворов волокнообразующего полиамидбензимидазола в ДМАА с добавкой LiCl, а также его смесей с полисульфоном в том же растворителе. Общая концентрация смесей полимеров составляла 5 мас. % при разном соотношении компонентов. Ниже ~110°C исследованные системы ведут себя как неньютоновские жидкости, вязкость которых падает с повышением температуры. При $T > 110^\circ\text{C}$ величина вязкости в зависимости от температуры проходит через минимум. Положение минимума по температурной шкале убывает с увеличением концентрации полиамидбензимидазола. Такой характер изменения вязкости связан с фазовым распадом раствора полиамидбензимидазола, приводящим к его застудневанию. Температура, соответствующая минимуму вязкости, совпадает с температурой начала резкого помутнения раствора при его нагревании. Высказано предположение, что растворы, содержащие до 5% полиамидбензимидазола, обладают НКТС. Добавление к полимеру до 50% полисульфона практически не влияет на температуру перехода, но приводит к значительному снижению вязкости системы.

ВВЕДЕНИЕ

Жесткоцепной полиамидбензимидазол (ПАБИ) широко применяется для получения теплостойких высокопрочных волокон и армированных пластиков, в том числе и в смеси с обычными термопластами [1]. Сернокислотные растворы ПАБИ являются ЖК-системами, причем нематический порядок сохраняется в ПАБИ и после выделения полимера из раствора под действием осадителей. В то же время, судя по литературным данным, в растворах в ДМАА ЖК-фаза не образуется даже при концентрации 20%, вследствие снижения жесткости цепи полимера в указанном растворителе по сравнению с H_2SO_4 [2]. Однако это не исключает появление ЖК-фазы при более

высоких концентрациях ПАБИ, что может происходить, например, при удалении растворителя.

Среди немногочисленных работ о фазовом состоянии растворов ПАБИ [2–4] не удалось обнаружить анализа изменения фазовых состояний по температурной шкале. Между тем, эти сведения представляют интерес для понимания свойств растворов полигетероариленов, и для разработки способов формования волокон при повышенных температурах.

Волокна на основе ПАБИ получают прядением из реакционных растворов (поликонденсационных сиропов), непосредственно образующихся при его синтезе, в частности в среде ДМАА, “мокрым способом”, т.е. с использованием осадителей при комнатной температуре. Условия формования волокон из растворов определяются эволюцией фазовых состояний растворов по стадиям технологического процесса (осаждение, вытяжка геля-волокна, сушка, термообработка и т.д.). При этом роль температурного фактора опять-таки остается открытой.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32668) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 3).

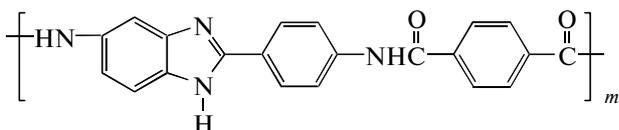
E-mail: svk@ips.ac.ru (Котомин Сергей Владимирович).

Вязкостные свойства растворов жесткоцепных полимеров хорошо “чувствуют” переходы из одного фазового состояния в другое. Это особенно ярко выражено при формировании ЖК-фазы или при аморфном расслоении растворов или смесей полимеров. Вязкость не является термодинамическим параметром, но чувствительна к фазовым изменениям в растворах. Знание вязкостных свойств, в частности температурных и концентрационных зависимостей, необходимо для выбора условий (режимов) формования: скорости истечения раствора через отверстия фильтры, скорости приема свежесформованной нити, их соотношения (фильерной вытяжки) и т.д.

Задача настоящей работы состояла, во-первых, в изучении реологических свойств 5%-ных реакционных растворов ПАБИ и смесей ПАБИ + полисульфон (ПСФ) в ДМАА с добавкой 3% LiCl, улучшающей растворимость полимера [3], и, во-вторых, в наблюдении за температурными переходами, которые могут быть связаны с фазовыми изменениями в системе при ее нагревании.

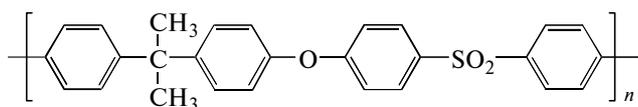
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе изучали ПАБИ формулы



с характеристической вязкостью, измеренной при 20°C в ДМАА + 3% LiCl, равной 7.2 дл/г. Расчет с использованием данных работы [4] показывает, что M_n образца составляет $\sim 7.1 \times 10^4$.

В качестве второго компонента использовали ПСФ марки ПСТП (ТУ 6-05-1969-84) на основе дифенилолпропана и 4-дихлордифенилсульфона:



с $M_n = 4 \times 10^4$.

Как говорилось выше, 5%-ный раствор ПАБИ получали непосредственно в процессе синтеза полимера в ДМАА + 3% LiCl. Из него разбавлением готовили растворы меньшей концентрации. Растворы смесей ПАБИ–ПСФ, содержащие суммарно 5% этих полимеров, но с разным соотношением компонентов, готовили, добавляя к исходному 5%-ному раствору ПАБИ необходимые количества эквипонцентрированного раствора ПСФ.

Все растворы ПАБИ были прозрачными и стабильными при комнатной температуре в течение по крайней мере 6–8 месяцев в условиях защиты от влаги воздуха. По результатам измерения их

спектров мутности [5, 6] растворы являются практически гомогенными системами с гетеро-включениями размером не более 0.02 мкм, что соответствует нижнему пределу чувствительности метода. Системы ПАБИ–ПСФ в ДМАА с добавкой 3% LiCl оставались визуально прозрачными в течение нескольких десятков часов (в зависимости от соотношения полимеров). Однако в последующем они мутнели, что отражает кинетическую совместимость указанных полимеров. С термодинамической точки зрения они являются несовместимыми.

Измерения вязкости в зависимости от скорости сдвига проводили в области 20–140°C на ротационном вискозиметре “Rheotest-2” [7] в рабочем узле цилиндр–цилиндр. Результаты реологических измерений многократно повторяли и воспроизводили с точностью ± 5 –10%. Такая точность обычна для реологических экспериментов, а в данном случае она обусловлена трудно контролируемым влиянием следов влаги воздуха на свойства растворов при их загрузке в рабочий узел вискозиметра. Температуру эксперимента поддерживали постоянной с точностью ± 0.1 °C. В области экстремального изменения вязкости задаваемый шаг по температуре составлял 1.5–2.0°C. Исследуемые системы выдерживали при заданной температуре ~ 20 мин.

Мутность растворов ПАБИ в зависимости от температуры измеряли на спектрофотометре “Specord UV-VIS” при длине волны $\lambda = 500$ нм и скорости нагревания 4 град/мин. Их фазовое состояние при высоких температурах изучали на поляризационном микроскопе “ПОЛАМ Л-213”, оснащенный нагревательным столиком “Mettler Toledo FP82HT”. Скорость изменения температуры 2.5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при разной температуре для 5%-ного раствора ПАБИ. В общем случае раствор ведет себя как неньютоновская жидкость, вязкость которой уменьшается с ростом $\dot{\gamma}$. Однако характер изменения вязкости со скоростью сдвига зависит от температурной области, в которой проводили измерения. Так, в интервале ~ 20 –110°C и $\dot{\gamma} \leq 10^{-1} \text{ c}^{-1}$ значение η не зависит от скорости сдвига. При этом реализуется течение с наибольшей ньютоновской вязкостью, отражающей поведение системы со структурой, не измененной внешним воздействием. При больших величинах $\dot{\gamma}$ вязкость убывает с ростом скорости сдвига. В целом повышение температуры в указанном диапазоне приводит, как обычно, к снижению вязкости. Качественно подобным образом изменение η со скоростью сдвига и температурой

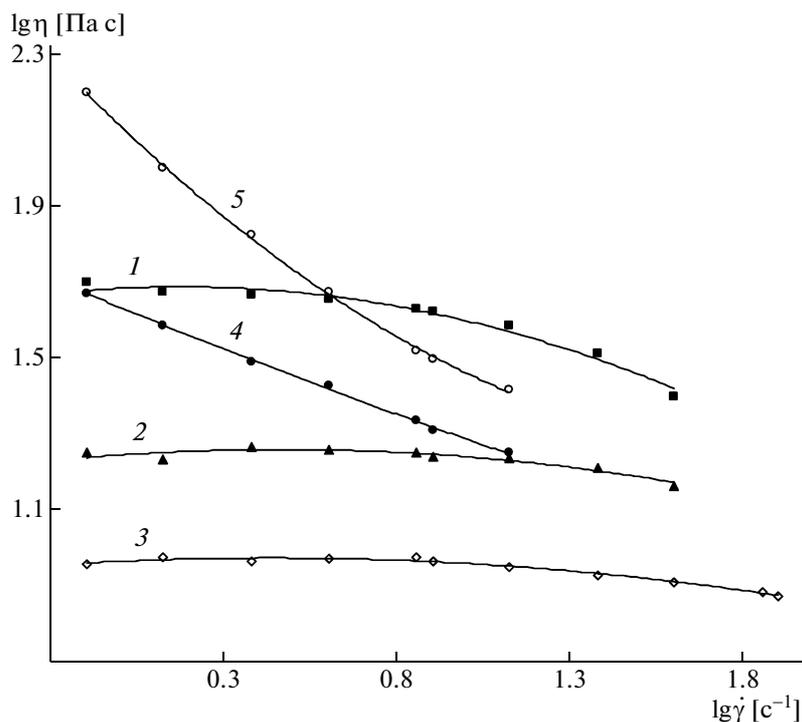


Рис. 1. Зависимость вязкости от скорости сдвига 5%-ного раствора ПАБИ при 20 (1), 60 (2), 80 (3), 116 (4) и 121°С (5).

происходило и в случае растворов с меньшим содержанием ПАБИ.

На рис. 2 показано изменение вязкости растворов ПАБИ с концентрацией при 20°С и $\dot{\gamma} = 13.5 \text{ c}^{-1}$. В этом случае вязкость практически не зависит от скорости сдвига, т.е. близка к наибольшей ньютоновской. Видно, что при переходе от чистого растворителя к 5%-ному раствору вязкость возрастает более чем на четыре десятичных порядка, что типично для растворов жесткоцепных полимеров. Путем сравнения поведения 5%-ных растворов ПАБИ и гибкоцепного неполярного ПИБ в изооктане [8] установлено, что при равной степени полимеризации обоих полимеров вязкость 5%-ного раствора ПАБИ в $\sim 3 \times 10^4$ раз выше, чем раствора ПИБ. Данный факт свидетельствует о высокой степени структурирования растворов этого жесткоцепного полимера с образованием, по-видимому, достаточно устойчивых ассоциатов. По этой причине и энергия активации E течения 5%-ного раствора ПАБИ (рис. 2), рассчитанная по данным рис. 3 для области $\sim 20\text{--}100^\circ\text{C}$ оказывается в ~ 2 раза больше, чем для раствора гибкоцепного полимера.

Особый интерес представляет поведение исследуемых растворов ПАБИ при $T > 110^\circ\text{C}$, когда исчезает тенденция к достижению области наибольшей ньютоновской вязкости, что иллюстрируется данными на рис. 1. Подобное поведение наблюдали и при других концентрациях ПАБИ.

Было найдено, что зависимость между скоростью и напряжением сдвига системы в рассматриваемых условиях хорошо описывается уравнением Кэссона [9]:

$$\tau^{0.5} = \tau_{nm}^{0.5} + \alpha \dot{\gamma}^{0.5}, \quad (1)$$

где τ — напряжение сдвига, τ_{nm} — предел текучести, α — параметр, зависящий от состава систе-

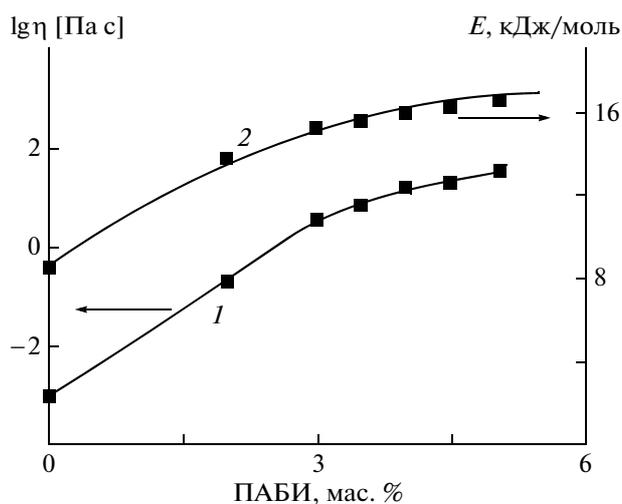


Рис. 2. Зависимость вязкости при 20°С (1) и энергии активации течения (2) растворов ПАБИ от концентрации полимера при $\dot{\gamma} = 13.5 \text{ c}^{-1}$.

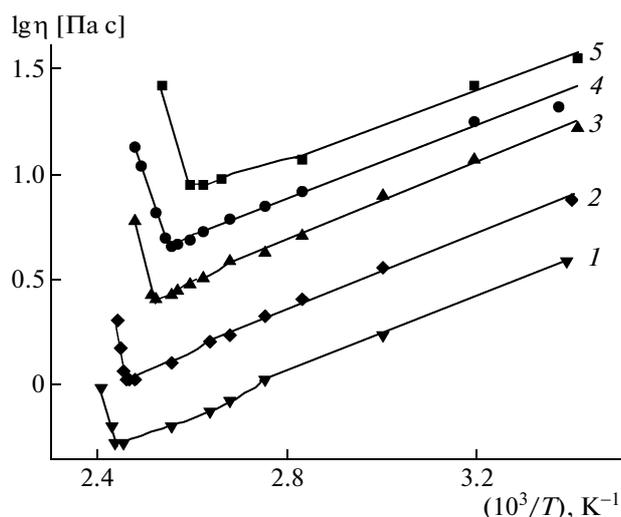


Рис. 3. Зависимость вязкости от температуры для растворов ПАБИ с концентрацией 3.0 (1), 3.5 (2), 4.0 (3), 4.5 (4) и 5.0 мас. % (5) при $\dot{\gamma} = 13.5 \text{ c}^{-1}$.

мы (рис. 4). Уравнение Кэссона широко применяется для описания реологического поведения ряда гетерофазных низко- и высокомолекулярных систем, таких как краски, содержащие пигмент, консистентные смазки, полимеры, наполненные активными наполнителями. Для них характерно наличие структурного каркаса, разрушаемого при напряжениях сдвига, больших предела текучести. Для 5%-ного раствора ПАБИ τ_{nm} оказывается равным 78.0 Па при 118°C.

Особенностью реологических свойств систем ПАБИ–ДМАА является изменение вязкости с повышением температуры через четко выраженный минимум, которому соответствует температура T_{min} (рис. 3). В области, предшествующей минимуму, наблюдается более сильное падение вязкости с увеличением температуры, чем в интервале ~20–100°C. Приближенное представление этого участка кривой в координатах $\lg \eta - 1/T$ с помощью прямой и вычисление по ней энергии активации течения свидетельствует о возрастании последней в 1.5–2 раза по сравнению со значениями энергии активации E в области более низких температур, удаленных от T_{min} .

Было найдено, что повышение вязкости с ростом температуры после прохождения минимума носит обратимый характер, и при охлаждении достигается исходное значение вязкости. В области >120°C наблюдался эффект Вейсенберга, состоящий в “выползании” исследуемых растворов из зазора между цилиндрами рабочего узла вискозиметра в процессе деформирования, что обусловлено возрастанием их высокоэластичности с увеличением температуры.

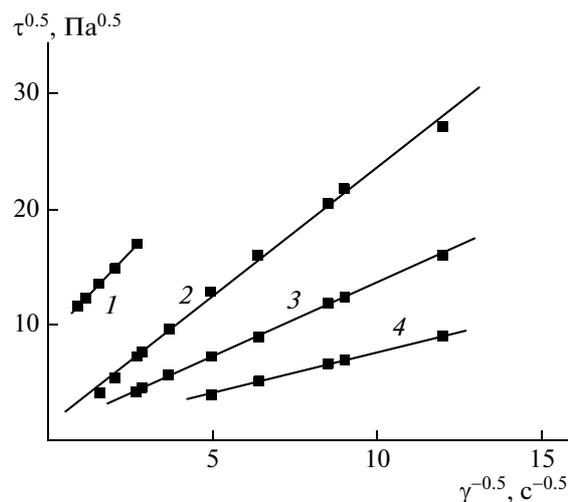


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига в координатах уравнения Кэссона. Общая концентрация полимеров в системе 5%. Соотношение ПАБИ:ПФС = 100:0 (1), 90:10 (2), 70:30 (3) и 50:50 (4). $T = 118^\circ\text{C}$.

Эффект прохождения вязкости с ростом температуры через минимум известен и для водных растворов метилцеллюлозы и полиметакриловой кислоты при застудневании раствора [10]. Поэтому рабочей гипотезой, объясняющей аномальное температурное поведение растворов ПАБИ, может быть явление застудневания, вызванное изменением фазового состава (аморфным распадом на фазы или локальной кристаллизацией [10]).

Для выяснения природы изменений, происходящих с растворами ПАБИ–ДМАА в области минимума вязкости, было проведено измерение температурной зависимости их мутности θ на примере системы, содержащей 5% полимера. На рис. 5 видно, что мутность раствора начинает резко возрастать при увеличении температуры выше ~115°C. Такое поведение характерно при потере полимером растворимости и переходе системы из однофазного в двухфазное состояние. Температура резкого повышения мутности оказывается близкой к температуре минимума вязкости, показанной на рис. 3, и равной для той же системы 112°C.

В свете существующих представлений [10–12] сочетание наблюдаемых реологических и оптических данных заставляет предположить, что в области минимума вязкости системы ПАБИ–ДМАА при нагревании наблюдается переход от однофазного раствора к двухфазной системе с незавершившимся расслоением на фазы, что приводит к образованию студня, обладающего пределом текучести. Заметим, что изменение времени выдержки системы в 2–3 раза в области минимума заметно не влияло на величину вязкости. Застудневание исследуемых растворов при нагрева-

нии согласуется с происходящим при этом ухудшением растворимости ПАБИ в ДМАА. В пользу последнего эффекта свидетельствуют результаты работы [13] по температурной зависимости второго вириального коэффициента A_2 исследуемых растворов, правда, не содержащих добавки LiCl. Авторы отмечают существование оптимальной области температур $\sim 40\text{--}50^\circ\text{C}$, которой соответствуют максимальные величины A_2 . Однако при дальнейшем повышении температуры они наблюдали тенденцию к достижению вторым вириальным коэффициентом нулевого значения в области 120°C .

Что касается механизма распада исследуемых систем при нагревании на отдельные фазы, то этот вопрос требует специального исследования. Однако уже сейчас могут быть высказаны некоторые общие соображения на фоне того, что известно для многих систем полимер–растворитель и полимер–полимер, которые при изменении температуры претерпевают фазовый распад по спиноподобному механизму [12, 14–16]. В этом случае при приближении к бинадали наблюдается аномальное возрастание вязкости и энергии активации течения, как полагают [16], вследствие образования ассоциатов макромолекул. Переход в метастабильную область между бинадалью и спиноподобную область может сопровождаться сильным снижением вязкости. После прохождения спиноподобности и завершения распада системы на отдельные фазы суммарная вязкость определяется морфологией смеси и вязкостью каждого из ее компонентов и, как правило, возрастает вследствие гелеобразования.

Что касается исследуемой системы ПАБИ–ДМАА, то в работах [17, 18] отмечается, что исходные растворы полимера находятся в аморфном состоянии. Это позволяет предположить, что и распад растворов ПАБИ при нагревании должен происходить по механизму аморфного зародышеобразования.

Предшествующее фазовому распаду аномальное падение вязкости и повышенные значения энергии активации, по-видимому, обусловлены, в отличие от ситуаций, описанных в работах [12, 14–16], особым строением ассоциатов макромолекул в растворе жесткоцепного полимера в области высоких температур. Поскольку ПАБИ имеет тенденцию формировать ЖК-фазу в ряде растворителей, можно полагать, что в предверии аморфного расслоения образуются зародыши мезофазы анизотричной формы. Для ассоциатов такого рода гидродинамическое сопротивление в оказывается ниже, чем раствора с развитой сеткой зацеплений.

Потеря растворимости ПАБИ в ДМАА, вероятно, обусловлена разрушением водородных связей между амидными группами полимера и рас-

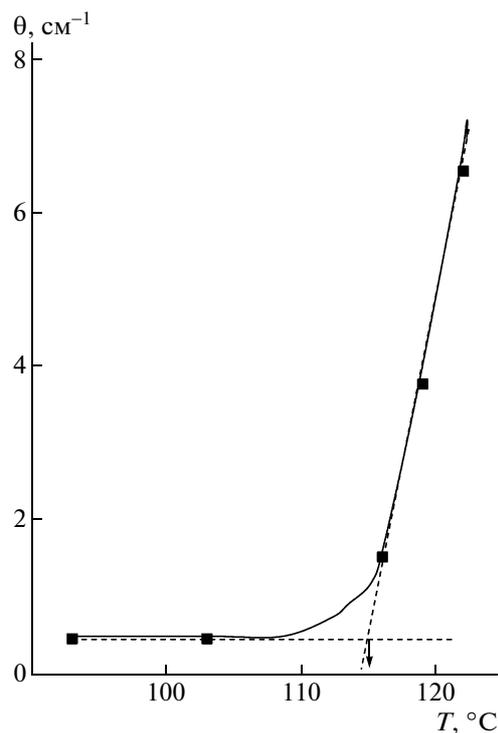


Рис. 5. Зависимость мутности θ от температуры при содержании ПАБИ в растворе 5 мас. %.

творителем, особенно заметным при $>80^\circ\text{C}$, когда наблюдается существенное снижение характеристической вязкости ПАБИ [3]. Роль LiCl, способного к комплексообразованию “солевого” типа с обоими компонентами раствора, должно приводить к образованию комплексов, прочность которых снижается с повышением температуры. При определенных температурах комплексы распадаются. Оба эффекта (разрушение сетки Н-связей и распад комплексов) ведут к снижению растворимости ПАБИ в сложном растворителе и, как следствие, к фазовому распаду растворов.

Альтернативой аморфному расслоению растворов ПАБИ является возможность локальной кристаллизации полимера при ослаблении взаимодействия макромолекул с растворителем. Учитывая регулярное строение цепи ПАБИ, этот механизм не следует исключать полностью. Застуднение по механизму локальной кристаллизации полимера описано для многих студнеобразующих систем [10]. Формирование редкой пространственной сетки с узлами кристаллической природы, образованными упорядоченными участками макромолекул приводит к потере системой текучести.

При дальнейшем нагревании следует ожидать, что будет происходить распад пространственной сетки из-за плавления локальных узлов кристаллитов. Однако эта ситуация может оказаться не-

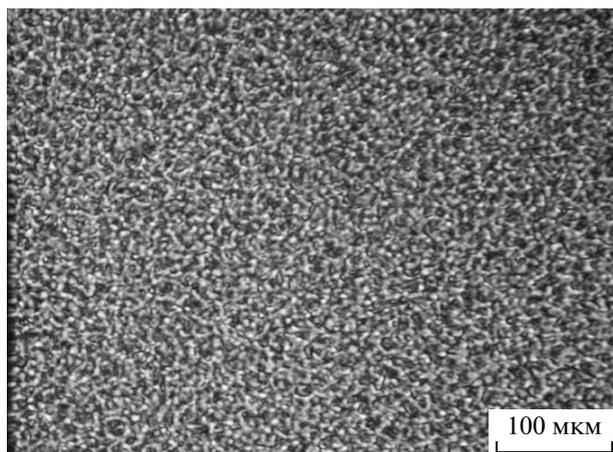


Рис. 6. Микрофотография студня 5% ПАБИ + ДМАА при 128°C.

достижимой из-за приближения температуры эксперимента к температуре кипения ДМАА, равной 165.5°C.

На рис. 6 показана микрофотография частиц набухшего ПАБИ, образующих сетку в среде ДМАА при 128°C. Конечно, видимые частицы со средними диаметром ~5 и длиной 25 мкм являются вторичными образованиями, сформировавшимися в результате уплотнения полимерной фазы при синерезисе растворителя. Их размер должен зависеть от режима нагревания. Двулучепреломление на этих частицах может быть вызвано либо мезофазной природой высококонцентрированной системы, либо известным для полимерных студней эффектом фотоупругости из-за усадочных явлений в процессе синерезиса.

Как видно из рис. 7, температура, отвечающая минимуму вязкости и появлению в системе мутности, значительно снижается с увеличением концентрации ПАБИ от 3 до 5 мас. %. В свете полученных в работе результатов и высказанных представлений, развитых ранее [10], T_{min} отражает изменение температуры перехода рассматриваемой полимерной системы из однофазного в двухфазное студнеобразное состояние, в зависимости от состава, т.е. представляет собой участок фазовой диаграммы. Характер диаграммы может рассматриваться как дополнительный довод в пользу аморфного расслоения системы и позволяет предположить, что система ПАБИ–ДМАА обладает НКТС.

Наряду с растворами ПАБИ в широком диапазоне температур были изучены растворы смесей ПАБИ с ПСФ в ДМАА с разным соотношением полимерных компонентов при их общей концентрации в системе 5%. В качестве примера на рис. 8 приведены зависимости вязкости от скорости сдвига при различной температуре для растворов

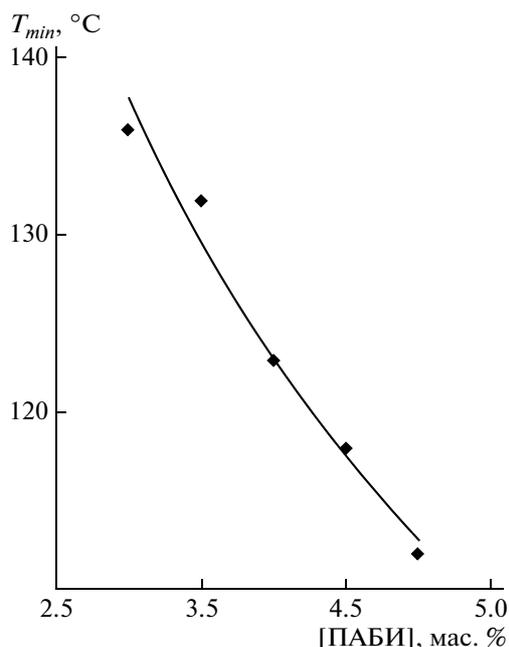


Рис. 7. Зависимость температуры перехода T_{min} от содержания ПАБИ.

с соотношением ПАБИ:ПСФ = 1:1. Рассматриваемые кривые подобны соответствующим зависимостям для растворов ПАБИ (рис. 1), а также для других смесей ПАБИ + ПСФ. Другими словами, при $T < 100^\circ\text{C}$ системы ведут себя как неньютоновские жидкости, вязкость которых убывает с ростом скорости сдвига. Однако этот эффект в целом незначителен. Кроме того, их вязкость падает с повышением температуры, и это измене-

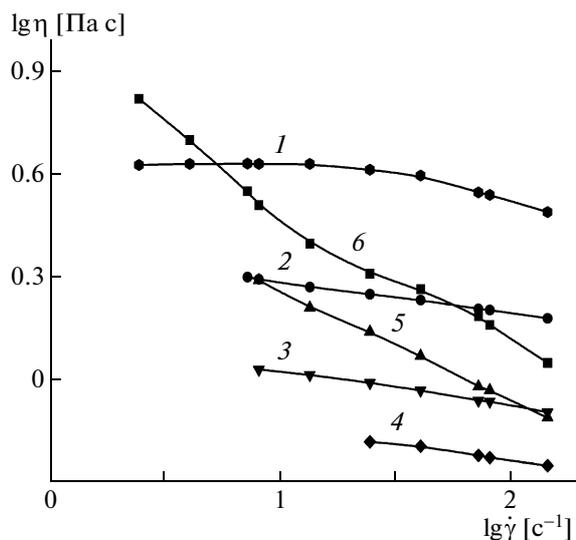


Рис. 8. Зависимость вязкости от скорости сдвига для смесей ПАБИ:ПСФ = 1:1 в ДМАА при 20 (1), 60 (2), 95 (3), 121 (4), 134 (5) и 124°C (6).

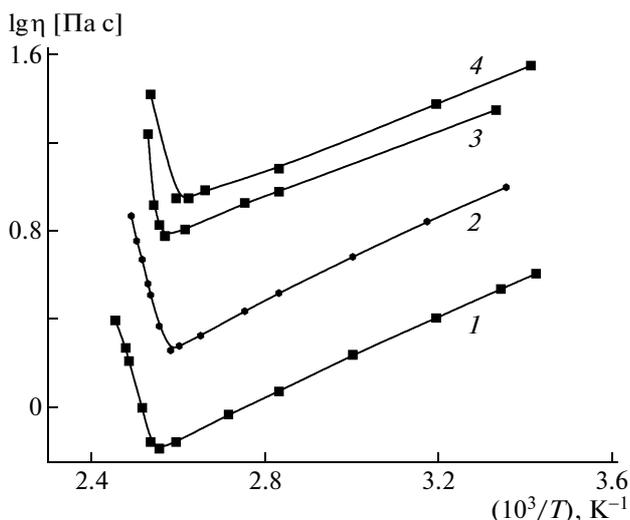


Рис. 9. Зависимость вязкости от обратной температуры для смесей ПАБИ + ПСФ в ДМАА. Содержание ПСФ в смеси 50 (1), 30 (2), 10 (3) и 0% (4). $\dot{\gamma} = 13.5 \text{ c}^{-1}$.

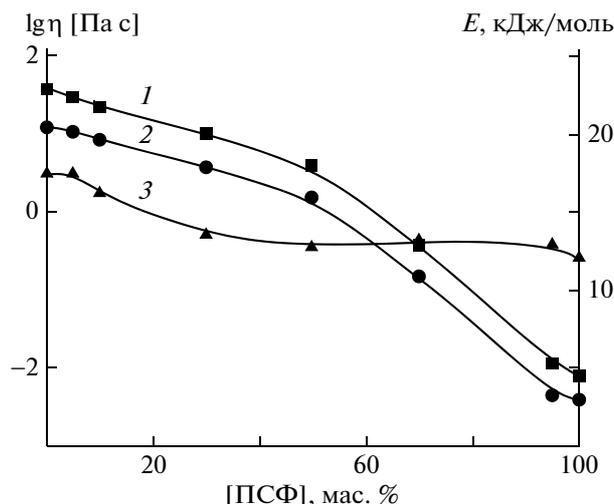


Рис. 10. Зависимость вязкости при 20 (1) и 80°C (2), а также энергии активации течения (3) от концентрации ПСФ в смеси с ПАБИ. $\dot{\gamma} = 13.5 \text{ c}^{-1}$.

ние может быть описано аррениусовской зависимостью (рис. 9).

На рис. 10 представлена зависимость вязкости от соотношения ПАБИ и ПСФ в смеси при $\dot{\gamma} = 13.5 \text{ c}^{-1}$ и $T = 20$ и 80°C , когда растворы этих смесей в ДМАА ведут себя практически как ньютоновские жидкости. Видно, что вязкость систем, которые можно использовать в качестве прядильных растворов, снижается в десятки раз при увеличении содержания в них ПСФ.

В той же области температур для растворов смесей полимеров была рассчитана энергия активации течения. Поскольку величина энергии активации течения смесей полимеров или их растворов определяется фазовым составом, и если один из компонентов образует непрерывную фазу, то величина E близка к энергии активации течения этого компонента [14]. В этой связи S -образная кривая E – состав смеси, показанная на рис. 10, свидетельствует в пользу того, что в области концентраций 0–~30% ПСФ непрерывной фазой являются раствор ПАБИ в ДМАА, а в области концентраций ~70–100% ПСФ – раствор ПСФ, т.е. речь идет о капельно-матричной морфологии. В промежуточной области составов, где величина E остается в первом приближении постоянной, растворы обоих полимеров, вероятно, образуют систему сосуществующих фаз.

При более высоких температурах зависимости $\lg \eta - 1/T$ на рис. 9 имеют выраженный минимум как для растворов ПАБИ разной концентрации (рис. 3). Это свидетельствует о том, что ПСФ не принимает участия в специфическом взаимодействии с компонентами раствора и может рассматриваться просто как добавка, снижающая вяз-

кость. Заметим, что температурные зависимости вязкости для систем ПАБИ–ПСФ с содержанием ПСФ более 50% в смеси получены не были из-за трудности измерения вязкости маловязких систем при температурах, близких к температуре кипения растворителя.

Течение систем ПАБИ–ПСФ в ДМАА, также как и растворов ПАБИ, в области высоких температур описывается уравнением Кэссона (рис. 4). Этот рисунок также свидетельствует о существовании предела текучести, который резко снижается с уменьшением содержания ПАБИ в системе (рис. 11). Для указанных систем также характерно проявление эффекта Вейссенберга, обусловлен-

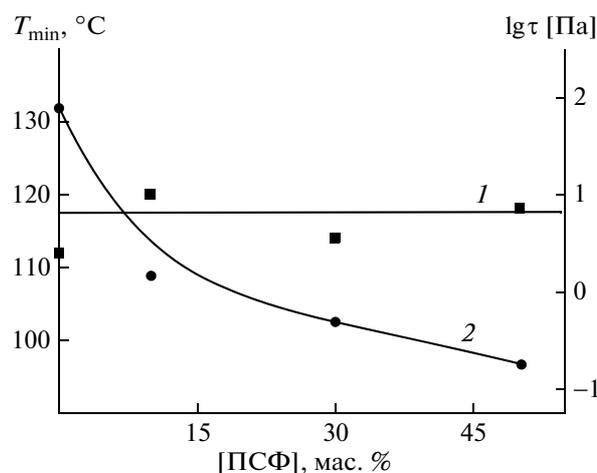


Рис. 11. Зависимость температуры перехода T_{min} (1) и предела текучести τ при 118°C (2) от концентрации ПСФ в смеси с ПАБИ.

ного их высокоэластичностью. Другими словами, совокупность приведенных фактов свидетельствует о переходе рассмотренных систем ПАБИ–ПСФ в ДМАА с ростом температуры из текучего в студнеобразное состояние. В этой связи температурам минимума вязкости T_{min} на рис. 9 может быть приписан смысл температуры, отражающей фазовый переход в рассматриваемых системах при нагревании.

Как показано на рис. 11, температура T_{min} практически не зависит от соотношения ПАБИ и ПСФ в смеси. Такое поведение, очевидно, отражает фазовый переход при нагревании в растворе ПАБИ, а не в растворе ПСФ + ДМАА, так как по данным [19], растворы ПСФ в ДМАА обладают фазовой диаграммой с ВКТС. В связи с этим полученные данные подтверждают возможность установления фазовых границ по данным измерения вязкости смесей, в которых студнеобразующий компонент является или непрерывной фазой, или в системе формируется морфология сосуществующих (или взаимопроникающих) фаз. Наличие предела текучести при соотношении ПАБИ : ПФС = 50 : 50 на рис. 11 также свидетельствует в пользу того, что в данном случае растворы обоих полимеров образуют систему, состоящую из взаимопроникающих фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котомин С.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 460.
2. Иовлева М.М., Бандурян С.И. // Хим. волокна. 1995. № 2. С. 9.
3. Иовлева М.М. // Хим. волокна. 2001. № 3. С. 10.
4. Иовлева М.М. // Хим. волокна. 1998. № 1. С. 3.
5. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
6. Смирнова В.М., Иовлева М.М. Методы спектра мутности в исследовании растворов волокнообразующих полимеров. М.: НИИТЭХим, 1986.
7. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
8. Тагер А.А., Древаль В.Е., Троянова Н.Г. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 1. С. 140.
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
10. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
11. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
13. Иовлева М.М., Будницкий Г.А. // Хим. волокна. 2000. № 5. С. 36.
14. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
15. Кулезнев В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391.
16. Вишневков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическими полями. Екатеринбург: Изд-во. Уральского гос. ун-та, 2001.
17. Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Негодяева Г.С., Сокира А.Н., Авророва Л.В., Волохина А.В., Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 776.
18. Смирнова В.Н., Прозорова Г.Е., Иовлева М.М., Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 527.
19. Смирнова В.Н., Иовлева М.М., Бандурян С.И., Иванова Н.А., Майборода Л.Ф., Бакунов В.А. // Хим. волокна. 1990. № 4. С. 20.

УДК 541.64:535.5:532.5

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ ТРЕТЬЕЙ ГЕНЕРАЦИИ В ХЛОРОФОРМЕ И ДИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

© 2010 г. Н. В. Цветков*, Л. Н. Андреева**, С. К. Филиппов*,
С. В. Бушин**, М. А. Безрукова**, И. А. Марченко*, И. А. Стрелина**,
В. П. Алябьева***, Н. В. Гирбасова***, А. Ю. Билибин***

*Санкт-Петербургский государственный университет.

Физический факультет

198108 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

** Учреждение Российской академии наук

Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*** Санкт-Петербургский государственный университет.

Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 09.01.2008 г.

Принята в печать 25.02.2009 г.

Методами молекулярной гидродинамики, динамического и статического светорассеяния, оптики и электрооптики исследованы акриловые полимеры с боковыми дендронами третьей генерации на основе *L*-аспарагиновой кислоты. Обнаружены существенные отличия в гидродинамических и оптических свойствах изученных макромолекул от ранее исследованных полимеров с боковыми дендронами первой и второй генераций. Показано, что в области степеней полимеризации от 10 до 40 эти макромолекулы обладают крайне малой асимметрией формы. Экспериментально доказана преимущественная ориентация концевых боковых дендронов вдоль основной молекулярной цепи. Установлено, что в растворах в хлороформе ориентация макромолекул в гидродинамических и электрических полях происходит по крупномасштабному механизму. В дихлоруксусной кислоте гидродинамические размеры макромолекул уменьшаются, что сопровождается возрастанием кинетической гибкости полимерных цепей.

Цилиндрические дендримеры — это линейные полимеры, которые имеют боковые дендроны в каждом повторяющемся звене. Размеры дендрона, особенности его химического строения и номер генерации оказывают существенное влияние на конформационные параметры цепи (персистентная длина, вытянутость макромолекулы, кинетическая гибкость или жесткость цепи, наличие спиральной конформации и т.д.). Особый интерес исследователей в последнее время привлекают дендронизованные полимеры, у которых либо основной цепью [1], либо боковыми дендронами являются аминокислоты [2, 3]. Это обусловлено тем, что такие полимеры могут быть полезны в области генетики и фармацевтики благодаря

своим высокофункционализируемым структурам и способности принимать различные конформации в зависимости от химического строения и генерации дендронов.

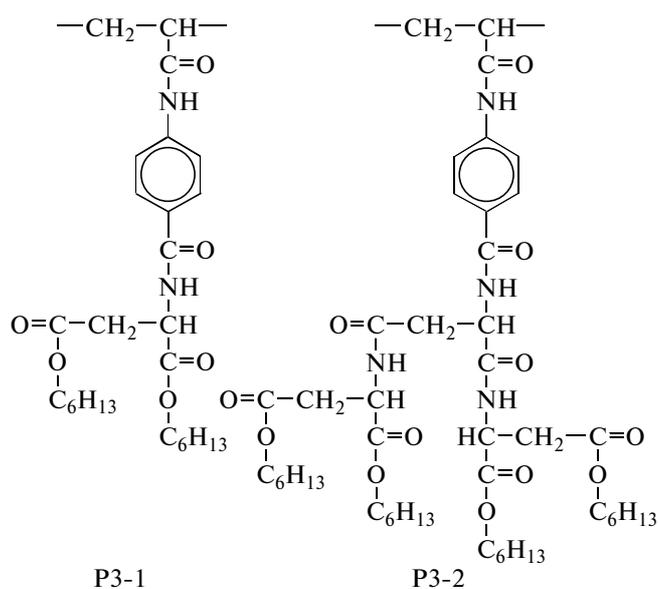
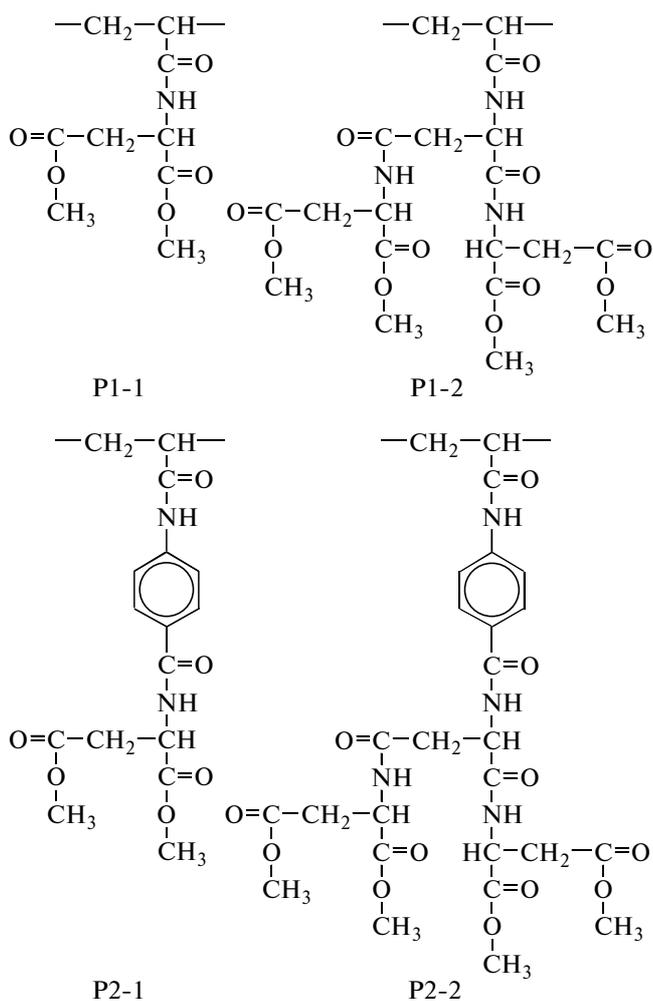
Актуальным аспектом в изучении свойств указанных дендримеров является исследование влияния химического строения и генерации дендронов на конформацию основной полимерной цепи. Макромолекулы с боковыми дендронами на основе *L*-лизина могут иметь форму гауссова клубка, палочки или образовывать глобулярные структуры — в зависимости от степени полимеризации и номера генерации дендрона [2]. В работе [1] методами спектроскопии и электронной микроскопии исследованы водорастворимые поли-*L*-лизины с присоединенными полиэфирными дендронами с концевыми гидроксильными группами. При низких (первой и второй) генерациях дендронов основная цепь в водном буфере (рН 7.4) представляет собой α -спираль, хотя сам

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32601 и 06-03-32296).

E-mail: N.Tsvetkov@mail.ru (Цветков Николай Викторович).

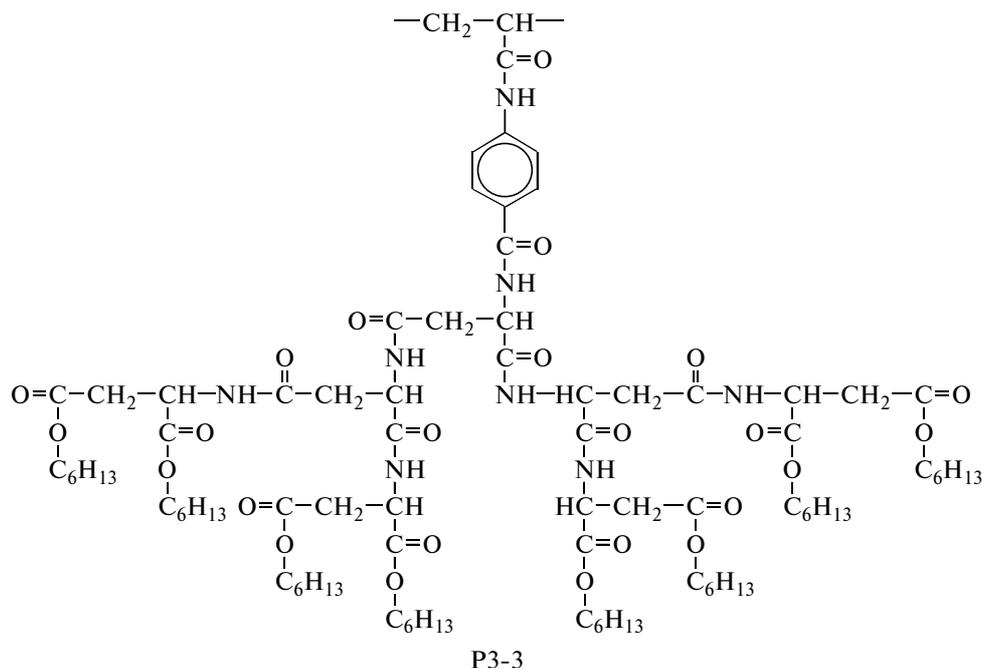
по себе поли-*L*-лизин в воде при нейтральном pH имеет структуру клубка. Переход к третьей и четвертой генерациям дендронов сопровождается резким нарушением спиральной конформации основной цепи и увеличением размеров макромолекул при одинаковой степени полимеризации. Однако исследования полифенилацетилена с дендронами на основе *L*- или *D*-глутаминовой кислоты [4] показали, что рост размеров дендрона с повышением генерации может способствовать стабилизации спиральной конформации.

Систематические исследования влияния структуры и номера генерации дендронов на конформацию и физические свойства макромолекулы проводятся и авторами настоящего сообщения [5–11]. Ниже представлена химическая структура повторяющегося звена исследованных ранее дендритных макромолекул с полиакриловой основной цепью и дендронами на основе *L*-аспарагиновой кислоты первой или второй генерации, которые отличаются способом присоединения к основной цепи и длиной концевых групп.



Характерной особенностью исследованных нами дендримеров является наличие внутримолекулярных водородных связей, которые играют значительную роль в формировании конформационных, динамических и электрооптических свойств макромолекул. В обычных органических растворителях эти связи обеспечивают необычное сочетание невысокой равновесной жесткости и высокой кинетической жесткости. Номер генерации бокового заместителя слабо влияет на равновесную жесткость цепи. При разрыве водородных связей (например, в дихлоруксусной кислоте (ДХУК)) равновесная жесткость макромолекул возрастает, но резко падает их кинетическая жесткость.

Цель настоящей работы — исследование конформационных, оптических и электрооптических свойств полиакрилата с боковыми дендронами третьей генерации с гексилкарбонильными концевыми группами в органических и кислотных растворителях и сравнение полученных результатов с данными для ранее изученных нами дендримеров. Структура повторяющегося звена полимера показана ниже.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы полимера P3-3 получали радикальной полимеризацией соответствующего мономера в ДМСО в присутствии ДАК при 60°C. В полимерах P3-3 аспарагиновые дендроны третьей генерации с восемью концевыми гексил-оксикарбонильными группами содержатся в каждом мономерном звене и присоединены к основной цепи через жесткий ароматический спейсер. Синтез и характеристики дендрона, мономера (октагексил-N⁷-(4-N-акрилоиламино)бензоиласпартоил-N⁵,N⁶-диаспартоил-N¹,N²,N³,N⁴-тетраспартагината) и полимера подробно описаны ранее [9, 12].

Коэффициенты поступательной диффузии D_d в хлороформе измеряли на поляризационном диффузомере [13] в растворах концентрации c , не превышающей 0.1×10^{-2} г/см³. Использовали стеклянную кювету длиной 3 см по ходу луча. Инкременты показателей преломления dn/dc в хлороформе находили по площадям под интерференционными кривыми. Усредненное значение инкремента показателя преломления $(dn/dc)_{cp}$ для полимеров P3-3 равно 0.062.

Коэффициент флотации полимера $-s$ в хлороформе определяли на аналитической ультрацентрифуге типа 3170/В (фирма МОМ, Венгрия), оборудованной поляризационно-интерферометрической приставкой [13], при толщине шпатов 3 мм. Скорость вращения ротора 40000 об/мин. Величину s рассчитывали из наклонов графиков

зависимости $\ln x$ от времени t (x — координата максимума флотирующей границы) по формуле $s = \omega^{-2} d(\ln x)/dt$. Парциальный удельный объем полимера \bar{v} находили из пикнометрических измерений: $\bar{v} = 0.919$ см³/г.

Эксперименты по динамическому рассеянию света проводили на автоматизированной установке (фирма "ALV-GmbH", Германия), снабженной автоматически управляемым гониометром, термостатом, коррелятором реального времени "ALV-6000/FAST", работающим в режиме "multiple- τ ", и одномодовым гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632.8$ нм), дающим вертикально поляризованное излучение с выходной мощностью 25 мВт. Измерения проводили при углах рассеяния 30°–150°. Автокорреляционные функции интенсивности обрабатывали с помощью программы "GenDist" [14] методом регуляризации. Это позволило получить функции распределения исследованных макромолекул в растворе по гидродинамическим радиусам R_h и временам релаксации τ .

Коэффициент поступательной диффузии D находили из наклона зависимости обратного времени релаксации τ от квадрата вектора рассеяния q по формуле

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2, \quad (1)$$

где $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin(\theta/2)$, n — показатель преломления среды, λ_0 — длина волны света в вакууме, θ — угол рассеяния. Все измерения методом фотонной

Гидродинамические, оптические и электрооптические характеристики РЗ-3 в хлороформе и ДХУК

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	$D_d \times 10^7$, см ² /с	$D_{DLC} \times 10^7$, см ² /с	$M_w \times 10^{-3}$	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$\Delta n/\Delta \tau \times 10^{10}$, г см ⁻¹ с ²	$K_c \times 10^{10}$, г ⁻¹ см ⁵ (300 В) ⁻²	$\tau \times 10^6$, с	F
Хлороформ									
1	0.16	7.3	—	—	—	-170	-(170-560)	2.4	0.06
2	—	—	7.5 ± 0.3	60.3	—	—	—	—	—
3	0.14	8.0	—	—	59.0	-165	-(250-330)	0.8	0.11
4	0.12	8.5	—	—	58.6	-220	-(210-270)	1.2	0.06
5	0.12	—	8.8 ± 0.2	48.2	51.0	—	—	—	—
6	0.14	9.7	—	—	32.5	-205	-(160-295)	6.0	0.01
7	0.14	10.0	8.3 ± 0.3	30.5	30.0	-170	-(185-260)	1.2	0.04
8	0.11	12.6	—	—	19.0	-150	-(170-560)	2.0	0.01
ДХУК									
3	0.08	—	—	—	59.0	-70	-(90-115)	<0.2	>3.3
4	0.08	—	—	—	58.6	-65	-(105-125)	<0.1	>6.5
7	0.10	—	—	30.5	—	-68	—	—	—

Примечание. Для образца 1 в хлороформе $s = -7.8 \times 10^{-13}$ с⁻¹, $M_{SD} = 7.65 \times 10^4$.

корреляционной спектроскопии выполняли в растворах в хлороформе.

Гидродинамический радиус макромолекул R_h рассчитывали по формуле Эйнштейна–Стокса

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} \quad (2)$$

(η_0 – вязкость растворителя). Погрешность определения гидродинамического радиуса не превышала 5%.

Эксперименты по статическому рассеянию света также проводили на установке фирмы “ALV-GmbH” (Германия). Для калибровки использовали толуол. Все растворы перед измерением фильтровали через фильтр 0.45 мкм в обеспыленную кювету. Инкременты показателя преломления определяли с помощью дифференциального рефрактометра.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли по стандартной методике в капиллярных вискозиметрах Оствальда с временем истечения растворов 60–90 с.

Динамическое ДЛП в потоке (эффект Максвелла) изучали в динамооптиметре с внутренним ротором диаметром 3 и высотой 3.21 см. Зазор между статором и ротором составлял 0.022 см. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [15] и He-Ne-лазером в качестве светового источника. Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.0366$. Динамическое ДЛП измеряли при 24°C, для чего применяли принудительное водяное термостатирование прибора.

Равновесное и неравновесное электрическое двойное лучепреломление (эффект Керра, ЭДЛ) изучали в прямоугольно-импульсных [16] и синусоидально-импульсных [17] электрических полях. Использовали фотоэлектрическую схему регистрации с модуляцией эллиптичности поляризации света для повышения чувствительности [15, 18]. Источником света служил He-Ne-лазер. Эллиптический поворотный компенсатор имел относительную разность хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$. Измерения проводили в стеклянной ячейке Керра с титановыми электродами длиной 3 см по ходу светового луча и зазором 0.03 см между ними.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В таблице приведены значения характеристической вязкости $[\eta]$ изученных полимеров в хлороформе и ДХУК, а также коэффициенты поступательной диффузии D_d (по данным изотермической диффузии в хлороформе) и константа седиментации s для одного из образцов в хлороформе.

На рис. 1 показаны функции распределения W по гидродинамическим радиусам R_h для образцов 2 и 5, полученные из анализа автокорреляционных функций рассеянного света. Для образца 2 функция распределения $W(R_h)$ является унимодальной (рис. 1а), в то время как для образца 5 – бимодальной (рис. 1б). Зависимость обратного времени релаксации для всех мод имела диффузионный характер (рис. 2). Данный факт позволяет приписать одиночный пик на рис. 1а диффузии макромолекул. Положение левого пика для образца 5 (рис. 1б) согласуется по порядку величин

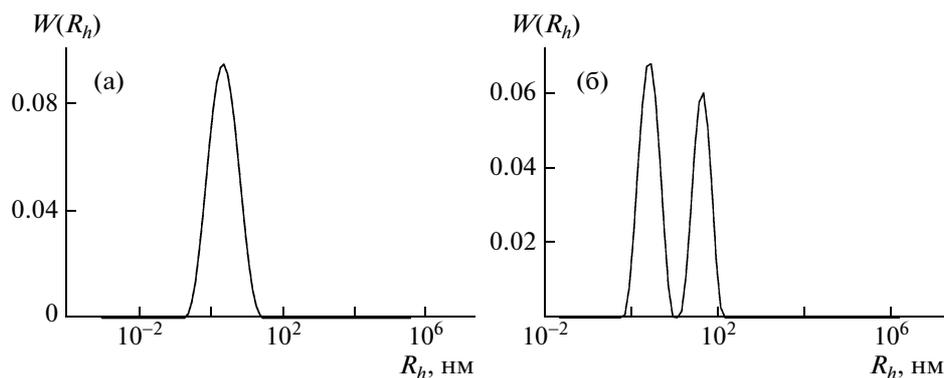


Рис. 1. Функция распределения для образцов 2 (а) и 5 (б). $\theta = 90^\circ$, $c = 0.69$ (а) и 0.60% (б).

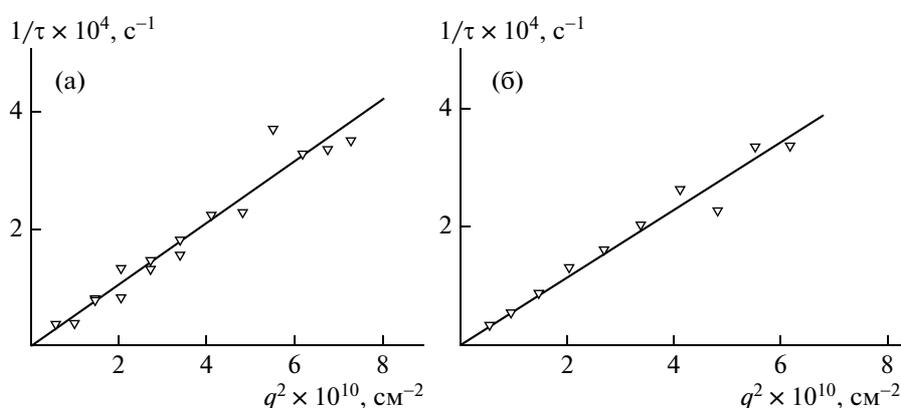


Рис. 2. Угловая зависимость обратного времени релаксации для образцов 2 (а) и 5 (левый пик) (б). $c = 0.693$ (а) и 60% (б).

ны с размерами макромолекул образца 2, что дает возможность отнести его также к индивидуальным полимерным молекулам. Второй пик с R_h порядка 100 нм можно связать с диффузией агрегатов.

Необходимо отметить, что функции распределения $W(R_h)$, представленные на рис. 1, являются взвешенными по интенсивности рассеянного света. Это не позволяет напрямую соотносить площадь первого и второго пиков (рис. 1б) с концентрацией индивидуальных молекул и агрегатов в растворе. Интенсивность рассеяния зависит не только от концентрации, но и от размеров рассеивателей. В результате большие по размерам агрегаты рассеивают свет гораздо эффективнее, чем индивидуальные молекулы. Преобразование функции распределения из взвешенной по интенсивности во взвешенную по числу частиц показала, что доля агрегатов пренебрежимо мала (меньше 10^{-5}) по сравнению с долей индивидуальных макромолекул. Следовательно, они не влияли на результаты, полученные в работе другими методами (изотермическая диффузия, ЭДЛ и динамическое ДЛП).

Измерения коэффициентов диффузии были проведены в диапазоне концентраций 0.1–0.7 г/дл. Путем экстраполяции к бесконечному разбавлению (рис. 3) были определены коэффициенты поступательной диффузии D_{DLS} , приведенные в таблице. Следует отметить хорошее соответствие коэффициентов диффузии D_d и D_{DLS} для образца 7 в хлороформе.

Результаты, полученные методом статического светорассеяния, иллюстрирует рис. 4, на котором приведена диаграмма Зимма для образца 2.

Для образцов, обладающих бимодальным распределением, до построения диаграммы Зимма проводили декомпозицию, в которой интегральную интенсивность, измеренную в эксперименте по статическому рассеянию света, умножали на вес пика, соответствующего индивидуальным макромолекулам. Вес находили непосредственно из функции распределения по временам релаксации, полученной в экспериментах по динамическому светорассеянию. Оправданность такой процедуры следует из того факта, что сумма всех весов функции распределе-

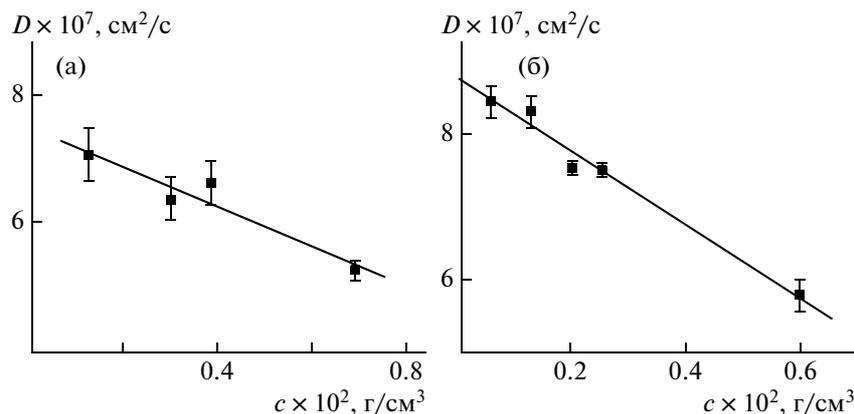


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии D для образцов 2 (а) и 5 (б) в хлороформе.

ния равна единице [19]. Эта процедура позволяет избежать завышения M_w .

Найденные таким образом значения M_w представлены в таблице.

Там же приведена M_{sD} , вычисленная для образца 1 в хлороформе из экспериментальных значений D_d и s .

Используя значения D_d , $[\eta]$ и M_{sD} для образца 1 можно определить гидродинамический инвариант $A_0 = \frac{\eta_0 D (M[\eta]/100)^{1/3}}{T}$. Для исследованных полимеров в хлороформе он составляет 2.9×10^{-10} эрг/град. Это значение A_0 достаточно мало, что является следствием невысокой асимметрии формы изучаемых макромолекул.

Найденная величина A_0 позволяет рассчитать $M_{D\eta}$ полимеров по экспериментальным значениям коэффициентов поступательной диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$, которые приведены в таблице. Хорошее соответствие величин M_w и $M_{D\eta}$ указывает на согласованность экспериментальных данных, полученных различными методами.

На рис. 5 представлены зависимости двулучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = (\eta - \eta_0)g$ (g – градиент скорости, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно) для образца 5 в хлороформе и в ДХУК + 0.3М LiCl. Аналогичные результаты получены для всех исследованных образцов, как в хлороформе, так и в ДХУК. По этим экспериментальным зависимостям, которые проходят через нуль и носят линей-

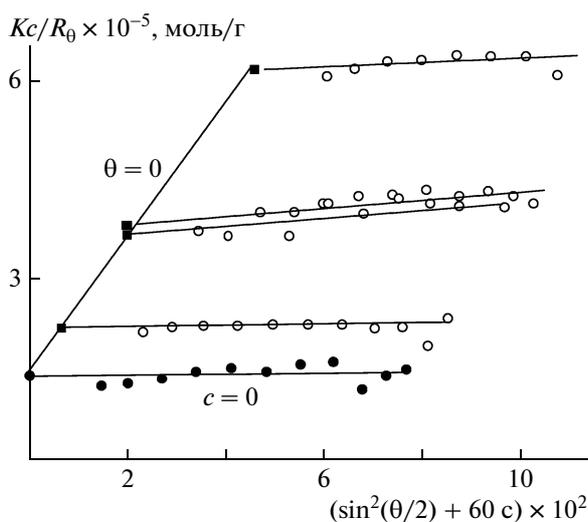


Рис. 4. Диаграмма Зимма для образца 2 в хлороформе. R_0 – постоянная Рейля, K – оптическая постоянная.

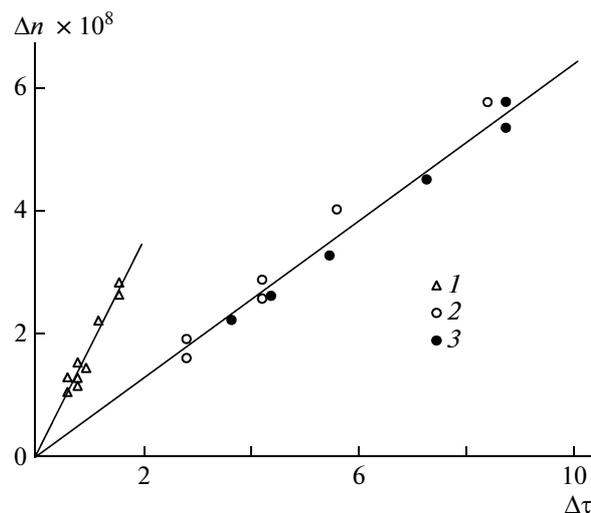


Рис. 5. Зависимость двулучепреломления Δn от напряжения сдвига $\Delta\tau = (\eta - \eta_0)g$ для образца 5 в хлороформе (1) и ДХУК + 0.3М LiCl (2, 3). $c \times 10^2 = 0.65$ (1), 0.70 (2) и 0.45 г/см³ (3).

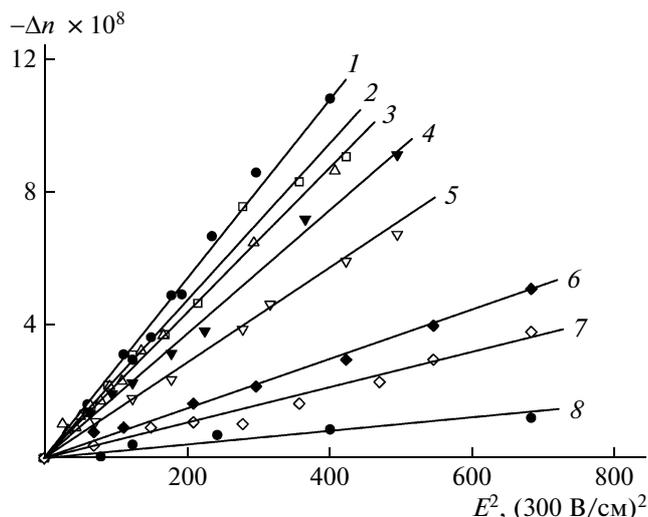


Рис. 6. Зависимость двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности прямоугольно-импульсного электрического поля E^2 для образца 1 в хлороформе при $c \times 10^2 = 2.88$ (1), 1.67 (2), 1.10 (3), 0.75 (4), 0.52 (5), 0.17 (6), 0.09 г/см³ (7) и хлороформа (8).

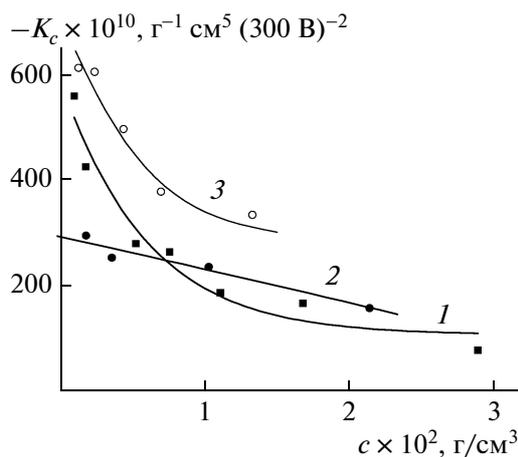


Рис. 7. Зависимость удельной постоянной Керра K_c от концентрации для образцов 1 (1), 6 (2) и 7 (3).

ный характер, были определены оптические коэффициенты сдвига $\Delta n/\Delta t$ образцов (таблица).

Отрицательный знак величины $\Delta n/\Delta t$ указывает на отрицательное значение оптической анизотропии мономерного звена Δa образцов и в хлороформе, и в ДХУК. Напомним, что оптическая анизотропия Δa для полимеров первой и второй генерации также отрицательна [11].

Результаты, полученные методом равновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 6, на котором представлены зависимости двулучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для образца 1 в хлороформе при различных концентрациях c растворов полимера. Зависимости носят линейный характер, что свидетельствует о выполнении закона Керра в области использованных напряженностей поля E . Аналогичные зависимости наблюдались для всех исследованных систем. Это позволило определить удельные постоянные Керра K_c полимеров при концентрации c по соотношению

$$K_c = \frac{\Delta n_{p-ра} - \Delta n_{p-ля}}{cE^2}, \quad (3)$$

где $\Delta n_{p-ра}$ и $\Delta n_{p-ля}$ – ЭДЛ раствора и растворителя соответственно. Величины K_c для некоторых образцов в хлороформе представлены на рис. 7 в зависимости от концентрации. Абсолютная величина K_c резко возрастает с разбавлением раствора. Аналогичные концентрационные зависимости наблюдались для ряда полимеров и ранее. В частности, для ароматических полиамидов в ДМАА и ДМСО постоянная Керра K_c также существенно

увеличивалась с разбавлением [20]. Это можно качественно объяснить изменениями диэлектрических характеристик растворов при вариации концентрации сильно полярных макромолекул, а также ближним ориентационно-полярным порядком в системе полимер–растворитель [18]. Мы исследовали полимеры третьей генерации в хлороформе, т.е. в растворителе, существенно менее полярном и электропроводящем, чем ДМАА и ДМСО. Однако число сильно полярных амидных группировок в РЗ-3 на единицу длины основной цепи значительно больше, чем в ароматических полиамидах, что, по-видимому, и приводит к столь сильным концентрационным зависимостям K_c . Отметим, что сильные аномальные концентрационные зависимости проявляются лишь для равновесных электрооптических свойств растворов. Концентрационные зависимости всех остальных величин (гидродинамических и оптических) носят обычный характер. В таблице указан диапазон изменений значений K_c в изученной области концентраций.

Результаты, полученные методом неравновесного ЭДЛ, иллюстрирует рис. 8. Здесь представлены зависимости двулучепреломления Δn от квадрата напряженности синусоидально-импульсного поля E^2 для образца 7 в хлороформе при разной частоте ν , которые носят линейный характер. Наклон прямых уменьшается с ростом ν , приближаясь к таковому для растворителя. Это указывает на наличие дисперсии ЭДЛ изученных полимеров в радиочастотном диапазоне. На рис. 9 приведены дисперсионные кривые $K_\nu/K_{\nu \rightarrow 0}$ (K_ν – константа Керра при фиксированной частоте синусоидального поля ν , $K_{\nu \rightarrow 0}$ – равновесное значение константы Керра) для ряда изученных образ-

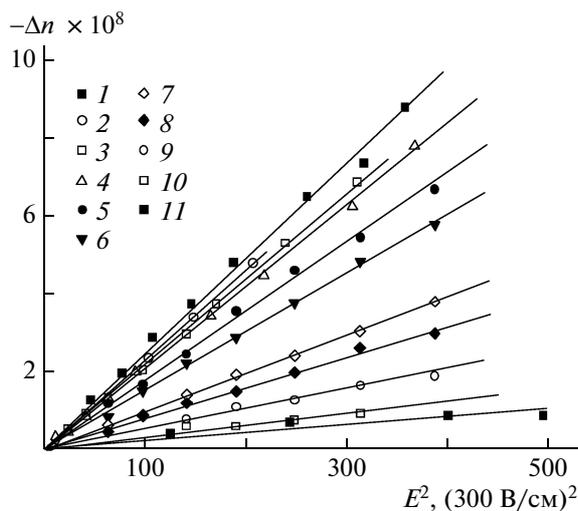


Рис. 8. Зависимости двулучепреломления Δn от квадрата напряженности синусоидально-импульсного электрического поля E^2 для раствора Р3-3 образец 7 при концентрации $c = 0.69 \times 10^{-2}$ г/см³ в хлороформе и частотах 0 (1), 3 (2), 6 (3), 8 (4), 13 (5), 21 (6), 60 (7), 100 (8), 200 (9), 600 (10) и хлороформа при тех же частотах (11).

цов в хлороформе. По половине спада дисперсионной кривой определены времена релаксации τ , которые не проявляли монотонной концентрационной зависимости в исследованной области c . Поэтому времена релаксации, представленные в таблице, получены усреднением τ при различных c .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 10 построены зависимости $\lg D$ и $\lg[\eta]$ от логарифма молекулярной массы полимеров $\lg M$. Они могут быть аппроксимированы прямыми, что позволяет получить экспериментальные соотношения Марка–Куна–Хаувинка для исследованных образцов в изученной области ММ:

$$\begin{aligned} D &= 6.17 \times 10^{-5} M^{-0.4} \\ [\eta] &= 1.09 \times M^{0.24}. \end{aligned} \quad (4)$$

Прежде всего следует отметить крайне низкие (меньшие 0.5) показатели степени при M в уравнениях (4), а также малые значения характеристической вязкости $[\eta]$. Эти обстоятельства указывают на малую степень асимметрии формы макромолекул и малую роль эффектов протекания. Тот факт, что макромолекулы имеют малую асимметрию формы в диапазоне изученных ММ, выглядит вполне естественным. Действительно, диапазон изменения степеней полимеризации Z макромолекул в соответствии с эксперименталь-

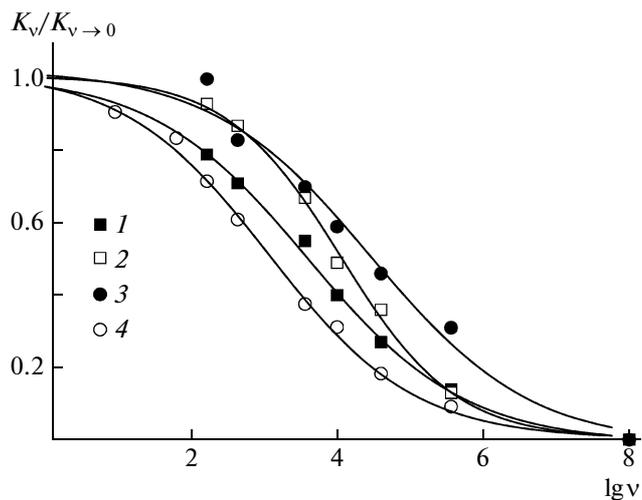


Рис. 9. Дисперсионные зависимости $K_v/K_{v \rightarrow 0}$ для образцов 1 (1), 4 (2), 5 (3) и 7 (4) в хлороформе при $c \times 10^2 = 1.10$ (1); 0.69 (2); 0.27 (3) и 0.70 г/см³ (4).

но определенными ММ лежит в интервале 12–46. Принимая во внимание результаты работы [10], в которой при описании конформационных и гидродинамических характеристик Р3-2 была использована модель обобщенной червеобразной цепи Ямакава [21] с параметром длины проекции мономерного звена в направлении роста цепи $\lambda = 1.56 \times 10^{-8}$ см (а не 2.5×10^{-8} см, как для плоской *транс*-конформации), можно рассчитать диапазон изменения длин основной цепи изученных образцов $L_{\text{расчет}} = Z \lambda$. Он составляет $(19-72) \times 10^{-8}$ см. В той же работе определен гидродинамический диаметр цепи для полимеров серии Р3-2 второй генерации $d = 74 \times 10^{-8}$ см. Очевидно, что для полимеров третьей генерации величина d

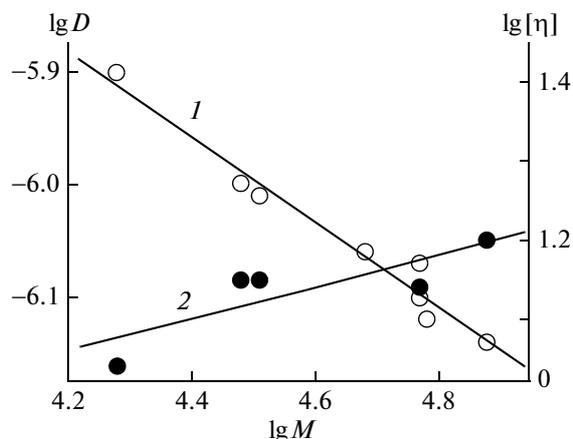


Рис. 10. Зависимости $\lg D$ (1) и $\lg[\eta]$ (2) от логарифма молекулярной массы полимера $\lg M$ для растворов Р3-3 в хлороформе.

не должна быть меньше, чем для второй. Таким образом, приведенная выше оценка указывает на большие размеры молекулярного диаметра по отношению к длине основной цепи, а, следовательно, и на малую степень асимметрии макромолекул.

Вместе с тем оценка длины основной цепи макромолекул цилиндрических дендримеров третьей генерации $L_{\text{расчет}}$ приводит нас к ряду противоречий. Оказалось, что для всех образцов гидродинамический диаметр d макромолекулы должен быть больше, чем $L_{\text{расчет}}$, а потому форма молекул при увеличении длины цепи в изученном диапазоне изменяется от сплюснутого эллипсоида (или диска) до сферической. Следовательно, степень асимметрии макромолекул уменьшается, но в этом случае показатель степени в уравнении (4) для коэффициента диффузии должен быть по модулю меньше $1/3$, что противоречит эксперименту, указывающему на рост степени асимметрии макромолекулы при увеличении Z .

Кроме того, если принять, что $L < d$, мы вступаем также в противоречие с экспериментальными данными по динамическому ДЛП. Действительно, отрицательный знак оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ для изученных образцов определяется отрицательной оптической анизотропией мономерного звена полимера с главной оптической осью в направлении роста цепи. Неравномерное вращение макромолекул в ламинарном потоке приводит к возникновению кинематической ориентации в растворе, причем направление оси преимущественной ориентации совпадает с преимущественным направлением осей наибольшей вытянутости макромолекул. Экспериментальные данные для РЗ-3 свидетельствуют о том, что это должно быть направление роста основной цепи. Тогда L не может быть меньше d , в противном случае знак динамического ДЛП стал бы положительным.

Принимая во внимание невысокие степени полимеризации, разумно предположить, что конформация основной цепи полимеров в изученном диапазоне ММ близка к палочкообразной. Тогда для количественного анализа коэффициентов поступательного трения $f = kT/D$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура в градусах Кельвина) целесообразно воспользоваться теорией поступательного трения прямолинейных сфероцилиндров, разработанной Fujita с сотрудниками [22].

Результаты этой теории могут быть представлены в виде

$$f = \frac{3\pi\eta_0 L}{\ln L/d + Q(d/L)},$$

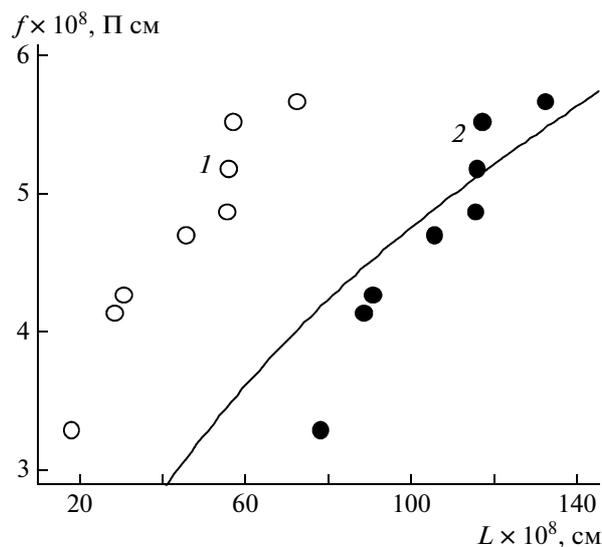


Рис. 11. Зависимость коэффициента поступательного трения f от длины цепи. Точки – эксперимент при $L = L_{\text{расчет}}$ (1) и $L = L_{\text{расчет}} + \Delta L$ (2). Кривая – расчет по соотношению (5) при $d = 80 \times 10^{-8}$ см.

где $Q(d/L)$ – степенной ряд по параметру d/L :

$$Q(d/L) = 0.3863 + 0.6863(d/L) - 0.06250(d/L)^2 - 0.01042(d/L)^3 - 0.000651(d/L)^4 + 0.0005859(d/L)^5 + \dots \quad (5)$$

На рис. 11 показана теоретическая зависимость коэффициента поступательного трения f от длины цепи L , рассчитанная по соотношению (5) при $d = 80 \times 10^{-8}$ см. Здесь же приведены экспериментальные значения f при соответствующих расчетных величинах $L_{\text{расчет}}$ для изученных образцов. Видно, что экспериментальные точки лежат существенно левее теоретической кривой, которая не может быть совмещена с экспериментальной зависимостью ни при каком разумном выборе диаметра макромолекул d .

Вместе с тем общий ход экспериментальной зависимости идентичен теоретической, а экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на теоретическую кривую при их параллельном переносе на величину $\Delta L = 60 \text{ \AA}$. Результаты такого переноса также представлены на рис. 11. Экспериментальные значения f нанесены при соответствующих значениях длины основной цепи $L = L_{\text{расчет}} + \Delta L$. Таким образом, эксперимент указывает на то, что истинное значение длины макромолекул выше расчетного на величину ΔL . Что это может означать? Наиболее естественным представляется следующее объяснение. Боковые дендритные заместители, присоединенные к “начальным” и “конечным” мономерным звеньям основной цепи, в силу взаимодействий с соседни-

ми дендронами ориентированы преимущественно не нормально, а вдоль основной цепи. В результате увеличиваются линейные размеры макромолекул в направлении роста основной цепи. Данное обстоятельство может приводить к уменьшению эффективного гидродинамического диаметра цепи для наиболее низкомолекулярного образца и соответственно к отклонению этой экспериментальной точки от теоретической зависимости.

Предложенное объяснение не только позволяет совместить теоретическую зависимость на рис. 11 с экспериментальными данными, но и снимает перечисленные выше противоречия. Действительно, теперь $L = L_{\text{расчет}} + \Delta L > d$, а форма макромолекул при повышении ММ меняется от близкой к сферической к более вытянутой, что согласуется с показателями степени в уравнениях (4) и с отрицательным знаком динамического ДЛП. С учетом того, что выбранное значение диаметра макромолекул $d = 80 \text{ \AA}$, величина такого роста $\Delta L = 60 \text{ \AA}$ выглядит весьма разумной.

Отрицательная по знаку экспериментальная величина динамического ДЛП для полимеров третьей генерации в хлороформе существенно выше значений $\Delta n/\Delta t$, полученных ранее [11] для полимеров первой и второй генераций в бромформе, что обусловлено рядом факторов. Прежде всего, для полимеров третьей генерации, несмотря на ненулевой инкремент показателя преломления в хлороформе ($dn/dc = 0.062$), роль оптических эффектов формы в эффекте Максвелла незначительна вследствие малой асимметрии формы макромолекул в области исследованных ММ. Следовательно, экспериментальная величина $\Delta n/\Delta t$ для указанных полимеров близка к собственной величине оптического коэффициента сдвига $(\Delta n/\Delta t)_i$. Тем не менее, сопоставление величин $(\Delta n/\Delta t)_i$ для полимеров третьей и второй генераций обнаруживает их более чем двукратное различие. Это может быть вызвано как повышением равновесной жесткости цепи при увеличении номера генерации дендритных заместителей, так и возрастанием отрицательной оптической анизотропии мономерных звеньев Δa полимеров третьей генерации по сравнению со второй. Изменения в оптической анизотропии Δa в свою очередь разумно связать с увеличением числа анизотропных амидных группировок в боковых дендронах с ростом номера генерации цилиндрических дендримеров. Нельзя также исключить некоторой вариации в ориентациях дендронов относительно основной полимерной цепи при возрастании стерических препятствий при увеличении номера генерации.

Интересные результаты были получены при исследовании ряда образцов в ДХУК — растворителе, разрывающем внутримолекулярные водо-

родные связи между боковыми дендритными заместителями. Напомним, что для ранее изученных полимеров P1, P2 и P3 [7, 8, 11] с дендронами первой и второй генераций на основе *L*-аспарагиновой кислоты разрыв водородных связей приводил к увеличению размеров макромолекул и росту отрицательного оптического коэффициента сдвига. Данный эффект был обусловлен разрывом водородных связей между удаленными по цепи дендронами и “раскрытием” внутримолекулярных петель. Ситуация с изученными дендримерами третьей генерации обратная — использование ДХУК вместо хлороформа в качестве растворителя привело к уменьшению характеристической вязкости образцов (таблица), и, следовательно, размеров макромолекул в растворе. Причина различий в изменении гидродинамических параметров макромолекул при вариации растворителей для полимеров третьей генерации по сравнению с более низкими (первой и второй) генерациями, по-видимому, обусловлена малыми степенями полимеризации изученных образцов. Форма основной цепи макромолекул полимеров третьей генерации близка к палочкообразной, а потому возникновение водородных связей между удаленными дендронами с соответствующим образованием петель основной цепи просто невозможно.

Использование ДХУК в качестве растворителя для P3-3 может приводить к конформационным перестройкам в самих дендронах, в частности к сворачиванию достаточно длинных концевых алифатических цепочек, а также к некоторому изменению угла наклона дендритных заместителей по отношению к основной полимерной цепи. Это влечет за собой уменьшение объема макромолекул в растворе и оптической анизотропии мономерного звена, что приводит к падению характеристической вязкости $[\eta]$ и оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ полимеров в ДХУК.

Как уже отмечалось выше, удельные постоянные Керра K_c полимеров как в хлороформе, так и в ДХУК проявляют резкие концентрационные зависимости. Поэтому имеет смысл указать лишь на совпадение знаков K_c и $\Delta n/\Delta t$ полимеров в хлороформе, что является следствием идентичного (крупномасштабного) механизма переориентации макромолекул в гидродинамическом и электрическом полях. Абсолютные значения K_c для полимеров третьей генерации в хлороформе существенно выше величин, полученных ранее [11] для полимеров первой и второй генераций в бромформе при близких концентрациях. Такое отличие обусловлено прежде всего изменением оптических характеристик макромолекул при переходе к полимерам третьей генерации, а также ростом числа сильно полярных амидных группировок в боковых дендронах. Более низкие абсо-

лутные значения K_c образца РЗ-3 в ДХУК по сравнению с растворами в хлороформе разумно связать с пониженной отрицательной оптической анизотропией мономерного звена полимера $\Delta\alpha$, обнаруженной выше методом динамического ДЛП.

Времена релаксации τ , представленные в таблице, практически не проявляют зависимости от ММ. Этот, странный на первый взгляд, факт хорошо согласуется с результатами вискозиметрических исследований (характеристическая вязкость изученных образцов также крайне слабо зависит от ММ полимеров). И то, и другое является следствием крайне малой асимметрии формы изучаемых макромолекул. Значительный абсолютный разброс в величинах τ , по-видимому, связан с различной полидисперсностью исследованных образцов. Для количественного анализа времен релаксации τ , полученных методом неравновесного ЭДЛ, их следует сопоставить с ММ полимеров, характеристической вязкостью $[\eta]$ и вязкостью растворителя η_0 в рамках соотношения

$$M[\eta]\eta_0 D_r = FRT, \quad (6)$$

где $D_r = 1/(2\tau)$ – коэффициент вращательной диффузии, R – универсальная газовая постоянная, F – коэффициент, зависящий от конформации макромолекул. Значения коэффициента F представлены в таблице. Полученные результаты однозначно свидетельствуют о крупномасштабном механизме переориентации макромолекул РЗ-3 в хлороформе в электрических полях за счет наличия у них постоянного дипольного момента. Значение F для большинства образцов заметно меньше теоретически возможной величины 0.13 для жестких длинных стержней. Подобная ситуация наблюдалась и ранее [18] для ряда полимеров со значительным гидродинамическим диаметром в области малых ММ.

Для двух образцов РЗ-3 в ДХУК мы провели измерения ЭДЛ при разной частоте электрического поля. Было обнаружено, что величина ЭДЛ уменьшается с ростом частоты ν синусоидально-импульсного поля. Однако в области частот до 1 МГц (предельная частота на нашей установке) величина ДЛП еще не спадала до 0.5 от своего равновесного значения. Поэтому мы смогли лишь оценить времена релаксации и соответственно коэффициент F . Из таблицы видно, что значения F для изученных образцов РЗ-3 в ДХУК существенно больше, чем в хлороформе, и почти на порядок выше предельного теоретического значения 0.42 для кинетически жестких сфер. Это обусловлено существенным возрастанием кинетической гибкости цепей РЗ-3 в ДХУК за счет разрыва внутримолекулярных водородных связей и указывает на мелкомасштабный механизм переориентации в электрическом поле. Данный вы-

вод согласуется с результатами, полученными ранее для цилиндрических дендримеров первой и второй генерации с дендронами на основе L -аспарагиновой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы в совокупности с проведенными ранее исследованиями указывают на существенное влияние номера генерации и структуры боковых дендронов на конформационные, гидродинамические, оптические и электрооптические характеристики гиперразветвленных макромолекул. Установлено, что дендритные заместители в РЗ-3, присоединенные к концам основной полимерной цепи, ориентированы преимущественно вдоль основной цепи, что приводит к увеличению эффективной длины макромолекул. Цилиндрические дендримеры третьей генерации обладают значительной отрицательной оптической анизотропией мономерного звена, заметно большей, чем полимеры первой и второй генераций той же серии. Полимеры серии РЗ проявляют во внешних полях значительную кинетическую жесткость в растворителях, не нарушающих внутримолекулярные водородные связи. При разрыве внутримолекулярных водородных связей в ДХУК возрастает кинетическая гибкость макромолекул, а переориентация в электрических полях происходит по мелкомасштабному механизму. Однако размеры макромолекул для полимеров первой и второй генераций серии РЗ увеличиваются, а для полимеров третьей генерации падают. Это связано с существенной зависимостью конформационных характеристик полимеров с дендронами на основе L -аспарагиновой кислоты (как на масштабах макромолекулы, так и локальных) от степени полимеризации полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cameron C. Lee, Jean M.J. Frechet. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 2. P. 476.
2. Lubbert A., Nguen T.Q., Sun F., Sheiko S.S., Klok H.-A. // *Macromolecules* 2005. V. 38. № 6. P. 2064.
3. Mondeshki M., Mihov G., Graf R., Spiess H.W., Mullen K., Papandopoulos P., Gitsas A., Floudas G. // *Macromolecules*. 2006. № 26. P. 9605.
4. Kamikawa Y., Kato T., Onouchi H., Kashiwagi D., Maeda K., Yashima E. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. P. 4580.
5. Бушин С.В., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Безрукова М.А., Андреева Л.Н., Билибин А.Ю. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 6. С. 1008.
6. Цветков Н.В., Иванова В.О., Ксенофонов И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // *Высокомолек. соед. А*. 2003. Т. 45. № 2. С. 253.

7. Бушин С.В., Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Беляева Е.В., Иванова В.О., Безрукова М.А., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 315.
8. Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Беляева Е.В., Бушин С.В., Иванова В.О., Кудрявцева Т.М., Билибин А.Ю., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 8. С. 1516.
9. Билибин А.Ю., Гирбасова Н.В., Мацук А.В., Мигунова И.И., Мухина И.В., Егорова Г.Г., Алябьева В.П., Андреева Л.Н., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 581.
10. Бушин С.В., Андреева Л.Н., Гирбасова Н.В., Безрукова М.А., Алябьева В.П., Цветков Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1257.
11. Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Бушин С.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 219.
12. Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.
13. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
14. Jakes J. // Czech. J. Phys. 1988. V. 38. P. 1305.
15. Цветков В.Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 379.
16. Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Степченко А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
17. Лезов А.В., Цветков Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 162.
18. Цветков В.Н., Цветков Н.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 9. С. 90.
19. Petr Stepanek in Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications / Ed. by Wyn Brown. Oxford: Clarendon Press, 1993.
20. Tsvetkov V.N., Lezov A.V., Andreeva L.N., Tsvetkov N.V. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. № 5. P. 575.
21. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
22. Narisuye T., Motowoka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 407.

УДК 541.64:543.422.25

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СИСТЕМЕ ПОЛИ-3-ДОДЕЦИЛТИОФЕН-ФУЛЛЕРЕН¹

© 2010 г. В. И. Криничный

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка, пр. Акад. Семенова, 1

Поступила в редакцию 03.04.2008 г.
Принята в печать 03.02.2009 г.

Впервые зарегистрированы и идентифицированы спектры ЭПР радикальных пар, фотоиндуцированных лазером с энергией фотонов 1.88, 2.22 и 2.75 эВ в поли-3-додecilтиофене, модифицированном метиловым эфиром 6,6-фенил-С₆₁-бутановой кислоты, при 77–320 К. При облучении объемного гетероперехода в системе зарегистрировано одновременное образование спиновых носителей заряда, поляронов и анион-радикалов фуллерена с разными магнитно-резонансными параметрами. Число радикальных пар следует активационному закону и растет с увеличением энергии фотонов. Методом непрерывного СВЧ насыщения отдельно определены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации этих носителей заряда. Найдены динамические параметры и установлен механизм 1D диффузии поляронов вдоль полимерных цепей и вращательной диффузии молекул фуллерена вокруг выделенной оси. Энергетические параметры спиновых носителей заряда различаются, что свидетельствует об их слабом взаимодействии в указанной системе.

ВВЕДЕНИЕ

Сопряженные полимеры и их композиты с фуллеренами являются перспективными для использования их в молекулярной электронике, например, в качестве активной матрицы пластиковых светоизлучающих диодов [1] и полевых транзисторов [2]. Одной из наиболее важных областей является преобразование солнечной энергии с помощью пластиковых солнечных элементов на основе таких соединений [3].

В качестве активной матрицы солнечных элементов наиболее часто используются растворимые производные политиофена – поли-3-алкилтиофены (ПАТ), и фуллерена – метиловый эфир 6,6-фенил-С₆₁-бутановой кислоты (МЭФБК). Макромолекулы полимера и молекулы фуллерена образуют так называемые объемные гетеропереходы (т.е. индивидуальные гетеропереходы внутри полимерной матрицы) и могут служить эффективными донорами и акцепторами электронов. При облучении такой системы видимым светом происходит фотоиндуцированный отрыв электрона от полимерной цепи и перенос его на молекулу фуллерена [4]. Этот процесс сопровождается образованием радикальной пары – поло-

жительно заряженного полярона P⁺, характеризующегося высокой 1D скоростью вдоль полимерной цепи, и отрицательно заряженного анион-радикала фуллерена C₆₁⁻. Положительный заряд переносится поляроном и может рекомбинировать с другим анион-радикалом фуллерена. Разделение зарядов происходит в течение нескольких фемтосекунд [5], в то время как их рекомбинация осуществляется по прошествии более длительного времени [6]. Представляется вполне очевидным, что эффективность фоторазделения зарядов должна определяться основными физико-химическими свойствами фуллерена, полимера и соответствующего композита полимер–фуллерен. Эффективность преобразования световой энергии в электрическую в настоящее время составляет около 5% [3]. Исследование процессов фотоиндуцирования радикальных пар и их последующей рекомбинации в такой системе позволило бы увеличить данный параметр, однако подобные работы до настоящего времени не проводились.

Оба носителя заряда, фотоиндуцированные в системе полимер–фуллерен, характеризуются спином $S = 1/2$, поэтому их релаксационные и динамические свойства могут быть исследованы методом фотоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса [4, 7]. Настоящая работа посвящена исследованию этим методом магнитных, релаксационных и динамических параметров поляронов и анион-радикалов фуллерена,

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00133) и Фонда “Научный потенциал” (код проекта 27-02-5).

E-mail: kivi@cat.icp.ac.ru (Криничный Виктор Иванович).

фотоиндуцированных в системе поли-3-додецилтиофен (ПДТ)–МЭФБК лазерным лучом с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 1.88, 2.22$ и 2.75 эВ ($h = \hbar/2\pi$ – постоянная Планка и ν_{ph} – частота фотона) в широком температурном диапазоне. Обнаружено слабое взаимодействие этих парамагнитных центров между собой и их различное взаимодействие со своим микроокружением. Это позволило отдельно определить релаксационные и динамические параметры обоих парамагнитных центров в радикальной паре $P^{+\cdot} - C_{61}^{-\cdot}$ и проанализировать динамические процессы, протекающие с их участием в композите. Некоторые предварительные результаты, полученные при исследовании данной системы методом светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса, описаны в работе [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали региорегулярный ПДТ производства Aldrich® и МЭФБК, синтезированный в Университете Гронингена (Нидерланды). Оба компонента в массовом соотношении 1 : 1 растворяли в хлорбензоле до концентрации 1%. Образец представлял собой керамическую пластинку с пленкой размером $\sim 4 \times 8$ мм² толщиной ~ 0.1 мм, полученной путем высушивания на ней указанного раствора.

В ЭПР-экспериментах использовали спектрометр ПС-100Х трехсантиметрового диапазона (9.7 ГГц) с модуляцией постоянного магнитного поля 100 кГц. Величину магнитной компоненты СВЧ поля B_1 в центре резонатора определяли из анализа уширения спектра ЭПР монокристалла дифенилпикрилгидразила по методу, описанному в работе [9].

Темновые и светоиндуцированные спектры ЭПР исходного ПДТ и системы ПДТ–МЭФБК регистрировали в диапазоне 90–340 К с использованием температурной приставки БРТ (разработка СКБ Института органической химии РАН), а при 77 К – кварцевого дьюара, наполненного жидким азотом. Фотоиндуцирование радикальных пар в образце ПДТ–МЭФБК осуществляли непосредственно в СВЧ-резонаторе ЭПР-спектрометра твердотельными лазерами RLDH660-40-3 ($\lambda = 660$ нм, $h\nu_{ph} = 1.88$ эВ, $P = 41$ мВт), MGM2-30 ($\lambda = 530$ нм, $h\nu_{ph} = 2.22$ эВ, $P = 38$ мВт) и DPSSL-473-40 ($\lambda = 450$ нм, $h\nu_{ph} = 2.75$ эВ, $P = 41$ мВт) производства “Roithner Lasertechnik” (Австрия). Сглаживание шума в спектрах ЭПР производили путем накопления сигнала при многократном (6–20) прохождении спектра. Парамагнитную восприимчивость определяли двойным интегрированием спектров ЭПР. Максимальная погрешность измерения и моделирования ширины линии δ составила ± 2 мкТл. Симуляцию спек-

тров ЭПР осуществляли с помощью программы Bruker® WinEPR SimFonia.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Магнитно-резонансные параметры

Парамагнитные центры в исходном полимере ПДТ в интервале 77–340 К характеризуются слабым “темновым” спектром ЭПР с эффективным $g = 2.0025$. Концентрация этих парамагнитных центров не изменялась при освещении полимера. В МЭФБК не было обнаружено “темнового” и фотоиндуцированного спектров ЭПР во всем температурном интервале. При освещении соответствующей системы ПДТ–МЭФБК лазером возникают две перекрывающиеся линии светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса, интенсивность которых зависит от температуры и энергии фотонов лазерного луча $h\nu_{ph}$ (рис. 1). Это обусловило исследование фотоиндуцированных спектров указанной системы при $T \leq 200$ К для $h\nu_{ph} \leq 2.22$ эВ и при $T \leq 130$ К для $h\nu_{ph} = 2.75$ эВ. Низкополевая компонента спектра была отнесена к положительно заряженному полярону $P^{+\cdot}$, диффундирующему вдоль полимерной цепи, с изотропным (эффективным) g -фактором, $g_{iso} = 2.0023$, а высокополевая компонента этого спектра – к отрицательно заряженному вращающемуся вокруг выделенной оси анион-радикалу фуллерена $C_{61}^{-\cdot}$ с $g_{iso} = 2.0001$. Методом ЭПР двухмиллиметрового диапазона нами было показано [10], что взаимодействие неспаренного электрона поляронного носителя заряда с гетероатомом серы, входящей в структуру звена поли-3-алкилтиофенов, приводит к анизотропии g -фактора этого парамагнитного центра, $g_{xx} = 2.00409$, $g_{yy} = 2.00332$ и $g_{zz} = 2.00235$. Данные, полученные в трехмиллиметровом диапазоне ЭПР [11], свидетельствуют о ромбической симметрии спиновой плотности в ион-радикале $C_{61}^{-\cdot}$, введенном в полимерную матрицу, что также приводит к анизотропии его g -фактора, $g_{xx} = 2.00031$, $g_{yy} = 2.00011$ и $g_{zz} = 1.99821$. Отклонение g -фактора $C_{61}^{-\cdot}$ от g -фактора свободного электрона ($g_e = 2.00232$) происходит из-за неполной компенсации орбитального углового момента этого парамагнитного центра. Асимметричное распределение спиновой плотности полярона и ион-радикала фуллерена является также причиной тензорного характера ширины линии парамагнитных центров [10, 11]. Данное обстоятельство было принято во внимание при точном расчете спектра светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса системы ПДТ–МЭФБК. Такой расчет позволил определить главные значения и след g -тензоров для обоих носителей заряда, которые составили

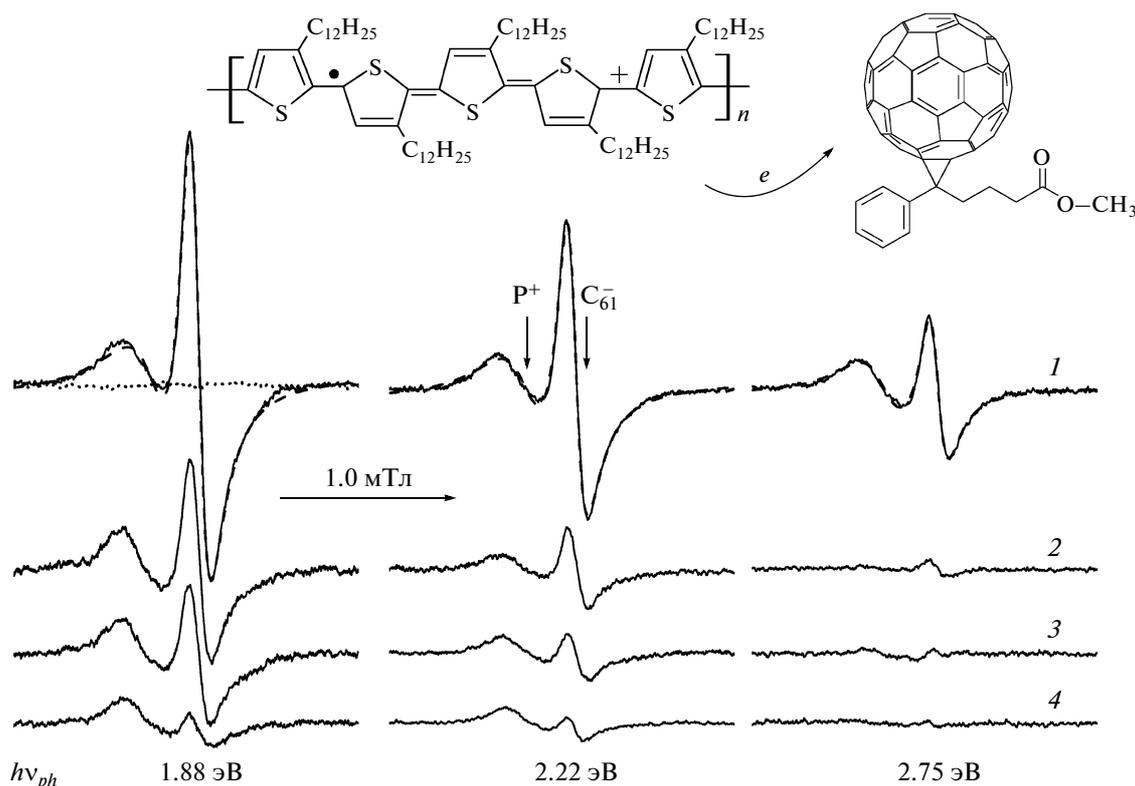


Рис. 1. Спектры светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса X -диапазона радикальных пар, фотоиндуцированных в системе ПДДТ–МЭФБК (показана сверху) непрерывным лазерным излучением с разной энергией фотонов $h\nu_{ph}$ и зарегистрированных при 77 (1), 90 (2), 110 (3) и 150 К (4). Точечная линия – “темновой” спектр, зарегистрированный до облучения образца лазером. Штриховые линии – суммарные спектры светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса, рассчитанные с использованием приведенных в тексте главных значений g -тензоров и ширины линий (табл. 1).

$g_{xx} = 2.0032$, $g_{yy} = 2.0022$, $g_{zz} = 2.0014$ и $\langle g \rangle = 2.0023$ для $P^{+\bullet}$ и $g_{xx} = 2.0006$, $g_{yy} = 2.0003$, $g_{zz} = 1.9994$ и $\langle g \rangle = 2.0001$ для $C_{61}^{-\bullet}$. Соответствующая ширина линий и отношение концентраций парамагнитных центров, использованные при расчете приведенных на рис. 1 суммарных спектров светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса системы ПДДТ–МЭФБК, приведены в табл. 1. Из рисунка следует хоро-

шее соответствие экспериментальных и теоретических спектров ЭПР.

Аррениусовские зависимости парамагнитной восприимчивости обоих парамагнитных центров в диапазоне 77–200 К, определенные путем моделирования и двойного интегрирования их спектров светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса при отсутствии СВЧ-насыщения, представлены на рис. 2. При более высоких температурах концентрация радикаль-

Таблица 1. Главные значения ΔB_{pp}^i ширины линии (в мТл) и отношение концентраций $[P^{+\bullet}] : [C_{61}^{-\bullet}]$, использованные для расчета спектров светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса поляронов и ион-радикалов фуллерена, зарегистрированных при разной энергии фотонов лазера $h\nu_{ph}$ (в эВ) и $T = 77$ К

$h\nu_{ph}$	ΔB_{pp}^X		ΔB_{pp}^Y		ΔB_{pp}^Z		ΔB_{pp}^{iso}		$[P^{+\bullet}] : [C_{61}^{-\bullet}]$
	$P^{+\bullet}$	$C_{61}^{-\bullet}$	$P^{+\bullet}$	$C_{61}^{-\bullet}$	$P^{+\bullet}$	$C_{61}^{-\bullet}$	$P^{+\bullet}$	$C_{61}^{-\bullet}$	
1.88	101	78	101	84	102	258	101	140	1.1
2.22	107	73	107	79	109	253	108	135	1.3
2.75	113	81	113	87	115	261	114	143	3.0

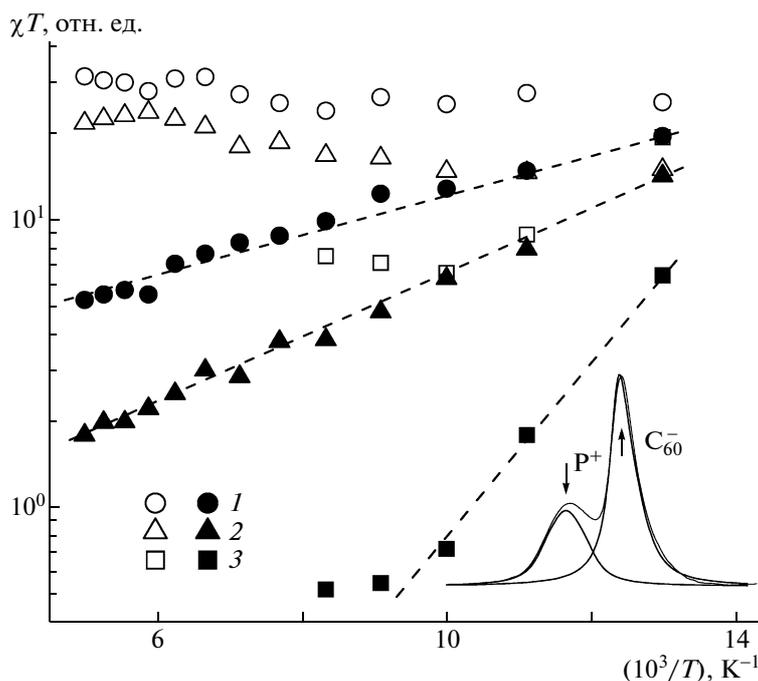


Рис. 2. Аррениусовская зависимость парамагнитной восприимчивости поляронов $P^{+\bullet}$ (светлые точки) и ион-радикалов фуллерена $C_{60}^{-\bullet}$ (темные), фотоиндуцированных в системе ПДДТ–МЭФБК непрерывным лазерным облучением с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 1.88$ (1), 2.22 (2) и 2.75 эВ (3). Штриховые линии – зависимости, рассчитанные из уравнения (2) с ΔE_{ij} , приведенными в табл. 2. На вставке – интегральный вклад указанных парамагнитных центров в суммарный спектр светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса.

ных пар существенно уменьшается из-за их рекомбинации, поэтому точность определения парамагнитной восприимчивости и других параметров резко падает.

Как правило, спины фотоиндуцированной радикальной пары взаимодействуют между собой путем обменного или дипольного механизма. Такой эффект не отмечен в спектрах светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса ПДДТ–МЭФБК, по-видимому, вследствие удаления поляронов от анионов фуллерена вдоль полимерной цепи, более быстрого, чем скорость обмена парамагнитных центров, т.е. $\tau_{ex} \leq 10^{-9}$ с. Это может быть причиной относительно большого времени жизни разделения заряда в ПДДТ–МЭФБК и других системах полимер–фуллерен.

Поскольку спиновые пары фотоиндуцируются за время порядка нескольких фемтосекунд, их парамагнитная восприимчивость должна быть обратно пропорциональна вероятности рекомбинации парамагнитных центров. Скорость рекомбинации соседних носителей заряда с эффективным радиусом локализации a_0 , разделенных расстоянием R_{ij} , будет [12]

$$v(R_{ij}) = v'_0 \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{a_0}\right), \quad (1)$$

где v'_0 – нижний предел частоты рекомбинации парамагнитных центров. Поляроны и ион-радикалы фуллерена, фотоиндуцированные в системе ПДДТ–МЭФБК, должны, по-видимому, характеризоваться различным радиусом локализации. Так, радиус локализации спина на МЭФБК должен быть близок к радиусу локализации электрона, в то время как полярон занимает не менее пяти мономерных единиц в регулируемом ПАТ [13]. Полярон диффундирует из начальной позиции i к конечной позиции j с затратой энергии ΔE_{ij} , поэтому в уравнении для $v(R_{ij})$ появляется зависящий от этой энергии соответствующий коэффициент [12]:

$$v(R_{ij}, \Delta E_{ij}) = v'_0 \exp\left(-\frac{2R_{ij}}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

На рис. 2 видно, что парамагнитная восприимчивость поляронов в системе ПДДТ–МЭФБК характеризуется обратной температурной зависимостью, в то время как χ ион-радикалов фуллерена следует аррениусовской зависимости при $77 \text{ K} \leq T \leq 160 \text{ K}$ и $h\nu_{ph} = 1.88$ и 2.22 эВ и при $77 \text{ K} \leq T \leq 110 \text{ K}$ и $h\nu_{ph} = 2.75$ эВ. Значения ΔE_{ij} в уравнении (2), полученные для парамагнитной

восприимчивости ион-радикалов фуллерена, фотоиндуцированных лучом лазера с разной частотой фотонов $h\nu_{ph}$, приведены в табл. 2. Как видно, ΔE_{ij} возрастает в 4 раза при изменении энергии фотона $h\nu_{ph}$ от 1.88 до 2.75 эВ. Радикальные пары в системе ПДДТ–МЭФБК должны аннигилировать в рамках активационного бимолекулярного процесса, как в случае других систем полимер–фуллерен [3]. Кулоновское взаимодействие между носителями заряда должно изменить энергию активации их рекомбинации на величину $U_c = e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$, где e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая константа, r – расстояние между зарядами. Анализ показал, что величина U_c может меняться от 0.4 до 0.02 эВ при изменении расстояния между зарядами от одной до нескольких мономерных единиц. В связи с этим можно сделать вывод о слабом взаимодействии фотоиндуцированных полярона и ион-радикала фуллерена, что приводит к относительно большому времени жизни радикальной пары.

Отношение концентраций парамагнитных центров, фотоиндуцированных в системе ПДДТ–МЭФБК фотонами света с $h\nu_{ph} = 1.88$ и 2.22 эВ, близко к единице (табл. 1), что находится в соответствии с фундаментальными принципами фотоиндуцированного разделения заряда в радикальной паре. Данная величина, однако, растет при $h\nu_{ph} = 2.75$ эВ, вероятно вследствие появления дополнительного канала отрыва электрона от полимерной цепи. Электрон перескакивает между молекулами фуллерена с большей вероятностью, чем с полярона на молекулу фуллерена, поэтому эффективная рекомбинация зарядов в основном ограничивается диффузией полярона в направлении молекулы фуллерена. Кроме того, прямая рекомбинация поляронов в молекулярных твердых телах зависит от их подвижности μ или скорости диффузии D [14].

На рис. 3 приведены температурные зависимости эффективной (изотропной) ширины линии от пика до пика $\Delta B_{pp}^{(0)}$, полученной для парамагнитных центров $P^{+\cdot}$ и $C_{61}^{-\cdot}$ при условии отсутствия их СВЧ-насыщения, т.е. когда магнитная компонента поляризующего электромагнитного поля V_1 стремится к нулю. Видно, что ширина линии поляронов изменяется монотонно с температурой, в то время как ион-радикалы фуллерена демонстрируют более сложную $\Delta B_{pp}^{(0)}(T, \nu_{ph})$ зависимость. Экстраполяция к $T = 300$ К дает для поляронов 0.14–0.20 мТл, что лежит вблизи $\Delta B_{pp}^{(0)} = 0.13$ –0.18 мТл, полученной для $P^{+\cdot}$ в различных ПАТ [10, 15].

Спектральная ширина линии должна отражать различные процессы, протекающие в исследуемой системе. Одним из них является взаимодей-

Таблица 2. Значения энергий ΔE_{ij} , E_b^{C61} и $E_b^{P^*}$ в зависимости от величины $h\nu_{ph}$

$h\nu_{ph}$	ΔE_{ij}^{C61}	E_b^{C61}	$E_b^{P^*}$
1.88	0.014	0.017	0.048
2.22	0.023	0.010	0.038
2.75	0.058	0.012	0.094

Примечание. Все величины приведены в эВ.

ствие подвижных радикалов с окружающими их зарядами. Диполь-дипольное взаимодействие подвижных поляронов с иммобилизованными парамагнитными центрами (поляроны и ион-радикалы фуллерена) также уширяет линию ЭПР на величину $\Delta B_{dd} = \mu_B/R_0^3 = 4/3\pi\mu_B n_P$, где μ_B – магнетон Бора, R_0 – расстояние между диполями, пропорциональное числу поляронов n_P на полимерной цепи. При $T \rightarrow 0$ можно получить $\Delta B_{pp}^{(0)} \approx (7-8) \times 10^{-2}$ мТл для поляронов и $\Delta B_{pp}^{(0)} \approx (5-6) \times 10^{-2}$ мТл для ион-радикалов фуллерена, откуда имеем $R_0 \approx 2.3$ –2.5 нм для расстояния между диполями в системе ПДДТ–МЭФБК.

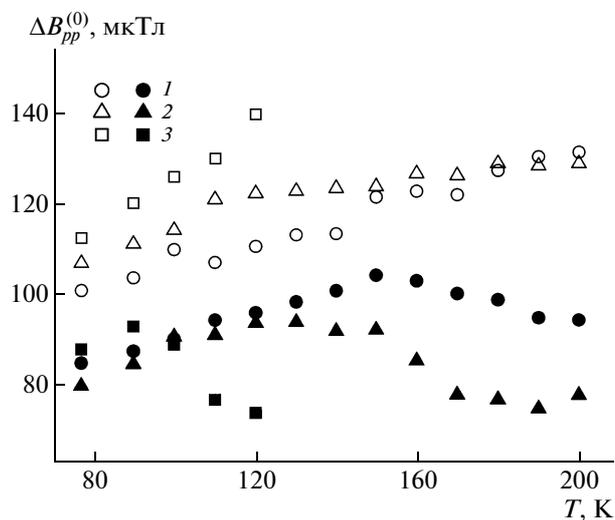


Рис. 3. Температурные зависимости ширины между пиками $\Delta B_{pp}^{(0)}$ спектров светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса поляронов $P^{+\cdot}$ (светлые точки) и ион-радикалов фуллерена $C_{61}^{-\cdot}$ (темные), фотоиндуцированных в системе ПДДТ–МЭФБК лазером с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 1.88$ (1), 2.22 (2) и 2.75 эВ (3), зарегистрированных в отсутствие СВЧ-насыщения.

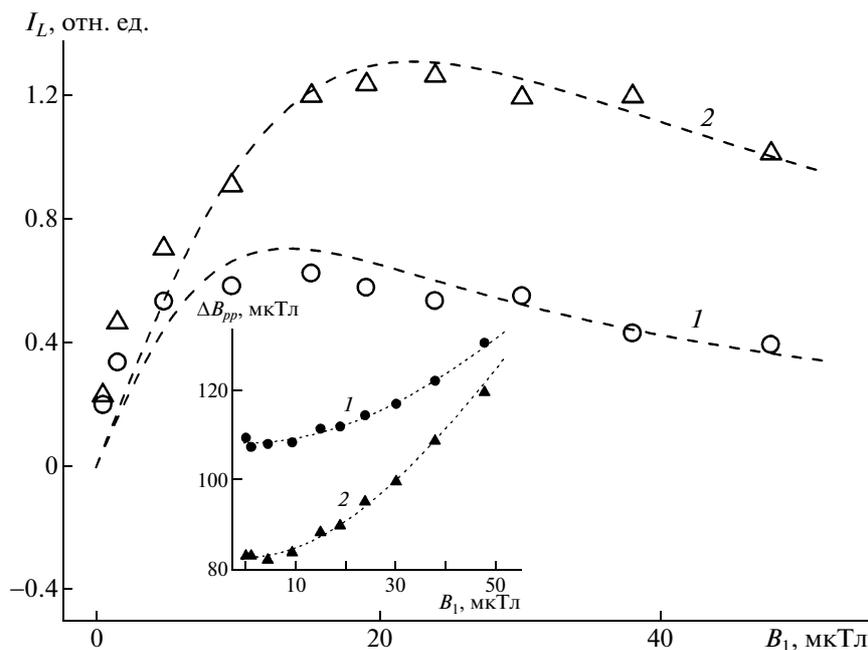


Рис. 4. Зависимость интенсивности I_L и ширины ΔB_{pp} спектра светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса поляронов $P^{+\bullet}$ (1) и ион-радикалов фуллерена $C_{61}^{-\bullet}$ (2), фотоиндуцированных лазером с $h\nu_{ph} = 1.88$ эВ в образце ПДДТ–МЭФБК при 100 К от величины магнитной компоненты СВЧ-поля B_1 . Линиями показаны зависимости, рассчитанные из уравнений (3)–(5) с $T_1^{(P^+)} = 5.9 \times 10^{-6}$, $T_2^{(P^+)} = 6.0 \times 10^{-8}$ с и $T_1^{(C_{61}^-)} = 1.2 \times 10^{-6}$, $T_2^{(C_{61}^-)} = 7.2 \times 10^{-8}$ с.

Спиновая релаксация

Интенсивность линий обоих парамагнитных центров линейно увеличивается с ростом B_1 , потом почти не зависит от B_1 и даже уменьшается при относительно больших значениях СВЧ-мощности (рис. 4). Такое изменение является следствием проявления эффекта непрерывного насыщения в спектрах светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса. Интенсивность спектра будет меняться по закону [9]

$$I_L = I_L^{(0)} B_1 (1 + \gamma_e^2 B_1^2 T_1 T_2)^{-3/2} \quad (3)$$

Здесь $I_L^{(0)}$ – интенсивность лоренцевой линии в пределе $B_1 \rightarrow 0$, γ_e – гиромагнитное отношение для электрона, T_1 и T_2 – времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации соответственно. Точки перегиба зависимостей интенсивности линий поляронов и ион-радикалов фуллерена от величины B_1 различны (рис. 4). Это указывает на разную электронную релаксацию и слабое взаимодействие указанных парамагнитных центров. Последнее обстоятельство позволяет использовать метод непрерывного СВЧ-насыщения для независимого получения всех релаксационных

параметров обоих парамагнитных центров из уравнений [9]

$$T_1 = 4 \left[\left(\frac{\Delta B_{pp}}{\Delta B_{pp}^{(0)}} \right)^2 - 1 \right] / \gamma_e^2 B_1^2 T_2 \quad (4)$$

$$T_2 = \sqrt{3} / 2 \gamma_e \Delta B_{pp}^{(0)} \quad (5)$$

Температурные зависимости времен электронной релаксации поляронов и ион-радикалов фуллерена приведены на рис. 5.

Анализ представленных на рисунке данных показал, что взаимодействие парамагнитных центров $C_{61}^{-\bullet}$ с решеткой монотонно меняется с температурой, в то время как спин-решеточная релаксация поляронов $P^{+\bullet}$ демонстрирует экстремальную температурную зависимость с характерной точкой $T_c \approx 130$ – 160 К. Спин-спиновая релаксация парамагнитных центров, как и ожидалось из анализа рис. 3 и уравнения (5), монотонно ускоряется с повышением температуры. Это выполняется для обоих типов парамагнитных центров кроме T_2 ион-радикала фуллерена $C_{61}^{-\bullet}$, фотоиндуцированного лазером с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 2.75$ эВ (рис. 5). Последний эффект пока не нашел объяснения.

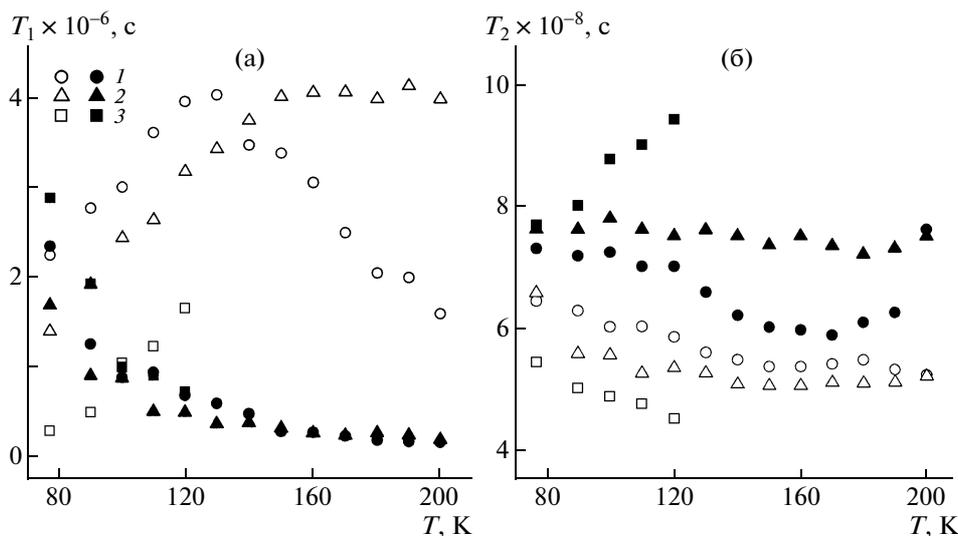


Рис. 5. Температурные зависимости времен спин-решеточной T_1 (а) и спин-спиновой T_2 (б) релаксации поляронов P^{+} (светлые точки) и ион-радикалов фуллерена C_{61}^{-} (темные), фотоиндуцированных в системе ПДТ–МЭФБК непрерывным лазерным облучением с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 1.88$ (1), 2.22 (2) и 2.75 эВ (3).

Спиновая динамика

В системе ПДТ–МЭФБК протекает несколько динамических процессов, например скачковая диффузия поляронов вдоль полимерной цепи с коэффициентом D_{1D} , ротационная диффузия ион-радикала фуллерена вокруг выделенной молекулярной оси с коэффициентом D_r и перенос заряда между поляроном и фуллереном с коэффициентом D_e . Эти процессы должны индуцировать дополнительное магнитное поле в месте нахождения парамагнитных центров и, следовательно, приводить к ускорению электронной релаксации обоих спиновых ансамблей. Релаксация всего спинового резервуара в основном определяется диполь-дипольным взаимодействием между спинами, поэтому для скорости спин-решеточной релаксации можно записать уравнение [16]

$$T_1^{-1}(\omega_e) = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega_e) + 8J(2\omega_e)], \quad (6)$$

где $\langle \omega^2 \rangle = 1/10 \gamma_e^4 \hbar^2 S(S+1)n\Sigma_{ij}$ – константа диполь-дипольного взаимодействия для порошка, n – число поляронов на каждое мономерное звено, Σ_{ij} – решеточная сумма для порошкообразного образца, $J(\omega_e) = (2D'_{1D}\omega_e)^{-1/2}$ (при выполнении условия $D'_{1D} \gg \omega_e \gg D_{3D}$) или $J(\omega_e) = \tau_c/(1 + \tau_c^2\omega_e^2)$ – функция спектральной плотности соответственно для Q1D поступательной или ротационной диффузии с временем корреляции τ_c , $D'_{1D} = 4D_{1D}/L^2$, ω_e – угловая резонансная частота прецессии электрона, L – степень делокализации спина в пределах полярона, равная примерно пя-

ти мономерным звеньям ПАТ [13]. Указанная функция спектральной плотности была ранее использована при исследовании спиновой динамики в других сопряженных полимерах [10, 15, 17, 18].

Динамические параметры, рассчитанные из уравнения (6) для обоих парамагнитных центров фотоиндуцированных радикальных пар, представлены на рис. 6 как функции от температуры. Эти параметры были интерпретированы в рамках модели Эллиота скачков носителей заряда через барьер E_b [19]. Данная модель предсказывает частотную зависимость подвижности носителей, $\mu_{1D} \propto D_{1D} \propto \omega_e^s$, где экспонента $0 < s < 1$ отражает размерность системы и зависит от высоты барьера E_b как $s = 1 - \alpha k_B T/E_b$ (α – константа). Величина E_b , определенная, например, для поли-3-метилтиофена, составила 1.1 эВ при $\alpha = 6$ [20]. Таким образом, уравнение для коэффициентов диффузии будет следующим:

$$D_{1D,r}(\omega_e T) = D_{1D,r}^0 T^2 \omega_e^s \exp\left(\frac{E_b}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Высота барьера E_b ротационной диффузии ион-радикалов фуллеренов и трансляционной диффузии поляронов (соответственно E_b^{C61} и E_b^P) в системе ПДТ–МЭФБК также приведена в табл. 2. Видно, что температурные зависимости, рассчитанные из уравнения (7) с найденными величинами E_b , удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные результаты. Величина s в уравнении (7) зависит от энергии иницирующего кванта света, поэтому вид температурных зависи-

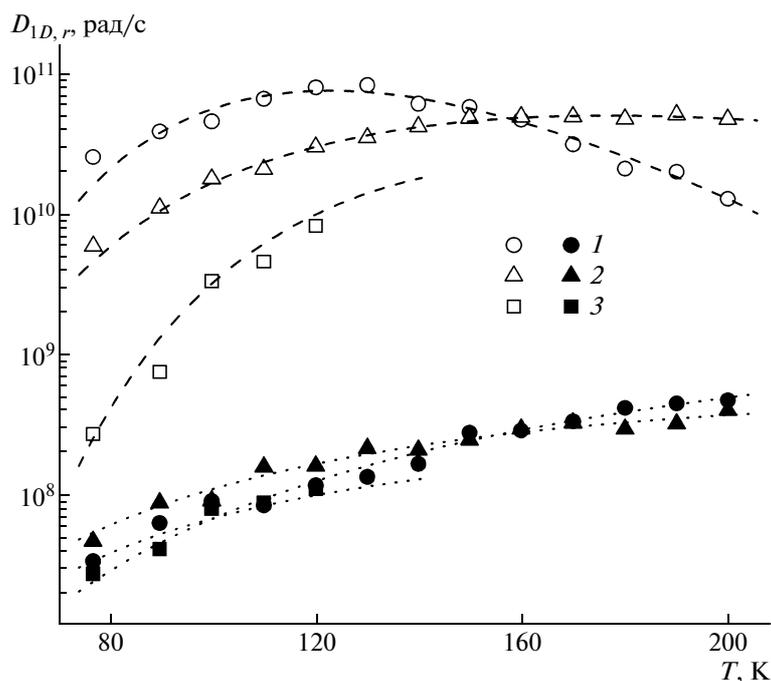


Рис. 6. Температурная зависимость скорости диффузии поляронов вдоль полимерных цепей D_{1D} (светлые точки) и вращения $S_{61}^- D_r$ (темные), фотоиндуцированных в системе ПДДТ–МЭФБК непрерывным лазерным облучением с энергией фотонов $h\nu_{ph} = 1.88$ (1), 2.22 (2) и 2.75 эВ (3). Линиями (сверху вниз) показаны зависимости, рассчитанные из уравнения (7) с $\alpha = 1.2$ и $E_b = 0.048$ эВ, $\alpha = 0.45$ и $E_b = 0.038$ эВ, $\alpha = 2.2$ и $E_b = 0.094$ эВ (штриховые линии) и с $\alpha = 0.04$ и $E_b = 0.010$ эВ, $\alpha = 0.03$ и $E_b = 0.017$ эВ, $\alpha = 0.06$ и $E_b = 0.012$ эВ (пунктирные линии).

мостей магнитных, релаксационных и динамических параметров обоих парамагнитных центров будет различаться. Высота барьера E_b для фуллерена значительно меньше таковой, полученной для вращения фуллерена в твердых телах с большей кристалличностью [21], однако приблизительно соответствует энергии активационного вращения фуллерена в трифениламиновом комплексе [22]. Величина E_b , полученная для 1D диффузии полярона, близка к энергии активации его подвижности в поли-3-гексилтиофене [23], а также к энергии решеточных фононов в поли-3-октилтиофене [10] и других сопряженных полимерах [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при освещении “объемного гетероперехода” в композите ПДДТ–МЭФБК образуются два типа парамагнитных центров: положительно заряженный полярон $P^{+\cdot}$ с аксиальной симметрией на полимерной цепи и отрицательно заряженный ион-радикал фуллерена S_{61}^- с ромбической симметрией между полимерными цепями. Благодаря высокой подвижности полярона оба радикала пространственно разделяются, вследствие этого снижается вероятность их ре-

комбинации. Фотоиндуцированный заряд переносится поляроном вдоль полимерной цепи мимо молекулы фуллерена с делокализованным на ней противоположным зарядом. Полная вероятность рекомбинации таких зарядов следует активационному закону и зависит от энергии иницирующего фотона. Слабое взаимодействие парамагнитных центров фотоиндуцированных радикальных пар приводит к различию их взаимодействия с собственным микроокружением и, следовательно, к различию их релаксационных и динамических параметров в системе ПДДТ–МЭФБК. Это обуславливает насыщение спектров светоиндуцированного электронного парамагнитного резонанса полярона и ион-радикала фуллерена соответственно при меньшем и большем уровне СВЧ-мощности. Взаимодействие указанных парамагнитных носителей заряда с решеткой полимера зависит от энергии возбуждающих фотонов. Спиновая динамика индуцирует дополнительное магнитное поле в месте нахождения других спинов, что приводит к ускорению электронной релаксации обоих спиновых ансамблей и позволяет рассчитать динамические параметры поляронов и ион-радикалов фуллерена в изученной системе. Трансляционная 1D диффузия поляронов и ротационная диффузия ион-радикалов фуллерена реализуются в рамках модели

Эллиота скачков носителей заряда через энергетический барьер с высотой, зависящей от энергии фотонов лазера. Высота такого барьера различна для поляронов и ион-радикалов фуллерена. Это служит дополнительным подтверждением независимости их динамики в системе ПДДТ–МЭФБК. Полученные в работе данные могут быть использованы при создании фотовольтаических элементов нового поколения с оптимальными свойствами.

Автор выражает искреннюю благодарность Prof. J.C. Hummelen (университет Гронингена, Нидерланды) за предоставленный образец МЭФБК, а также С.В. Токареву за помощь в ЭПР-экспериментах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shinar J.* Organic Light Emitting Devices: A Survey. New York: Springer-Verlag, 2002.
2. *Dimitrakopoulos C.D., Mascaro D.J.* // Org. Electron. 2001. V. 45. № 1. P. 11.
3. Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices (Optical Engineering) / Ed. by S.-S. Sun, N.S. Sariciftci. Boca Raton: CRC Press, 2005.
4. *Sensfuss S., Konkin A., Roth H.-K., Al-Ibrahim M., Zhokhavets U., Gobsch G., Krinichnyi V.I., Nazmutdinova G.A., Klemm E.* // Synth. Met. 2003. V. 137. № 1–3. P. 1433.
5. *Brabec C.J., Zerza G., Sariciftci N.S., Cerullo G., DeSilvestri S., Luzatti S., Hummelen J.C.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 340. № 3. P. 232.
6. *Sariciftci N.S.* // Prog. Quant. Electr. 1995. V. 19. № 2. P. 131.
7. *Marumoto K., Muramatsu Y., Takeuchi N., Kuroda S.* // Synth. Met. 2003. V. 135. № 1–3. P. 433.
8. *Krinichnyi V.I., Roth H.-K., Sensfuss S., Schrödner M., Al-Ibrahim M.* // Physica E. 2007. V. 36. № 1. P. 98.
9. *Пул Ч.* Техника ЭПР спектроскопии. М.: Мир, 1970.
10. *Krinichnyi V.I., Roth H.-K.* // Appl. Magn. Reson. 2004. V. 26. P. 395.
11. *De Ceuster J., Goovaerts E., Bouwen A., Hummelen J.C., Dyakonov V.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 19. P. 195206.
12. *Nelson J.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 15. P. 155209.
13. *Westerling M., Osterbacka R., Stubb H.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. № 16. P. 165220.
14. *Dyakonov V., Frankevich E.* // Chem. Phys. 1998. V. 227. № 1–2. P. 203.
15. *Mizoguchi K., Kuroda S.* // Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers / Ed. by H.S. Nalwa. New York: Wiley, 1997.
16. *Кэррингтон А., Мак-Лечлан Э.* Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1999.
17. *Криничный В.И.* // Успехи химии. 1996. V. 65. № 6. P. 564.
18. *Krinichnyi V.I.* // Synth. Met. 2000. V. 108. № 3. P. 173.
19. *Long A.R., Balkan N.* // Philos. Magaz. B. 1980. V. 41. № 3. P. 287.
20. *Parneix J.P., El Kadiri M.* // Electronic Properties of Conjugated Polymers / Ed. by H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
21. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. New York: Wiley-Interscience, 2000.
22. *Denisov N.N., Krinichnyi V.I., Nadochenko V.A.* // Fullerenes. Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials / Ed. by K. Kadish, R. Ruoff. Pennington: The Electrochemical Society Inc., 1997.
23. *Chiguvare Z., Dyakonov V.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 23. P. 235207.

УДК 541(64+49):535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ С АРИЛКАРБОКСИАМИДНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПОЛИМЕРА¹

© 2010 г. А. В. Якиманский, М. Г. Краковяк, М. Я. Гойхман, Р. Ю. Смыслов,
И. В. Подешво, Н. Л. Лорецян, Т. Н. Некрасова, Т. Д. Ананьева, Е. В. Ануфриева

Учреждение Российской академии наук Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 05.09.2008 г.

Принята в печать 16.02.2009 г.

Синтезированы полиамидокислоты с металлосвязывающими лигандами на основе метилен-*бис*-антраниловой кислоты в основной полимерной цепи и соединяющими их фрагментами широко варьируемого строения. Установлены особенности химического строения полиамидокислот, влияющие на люминесценцию ионов Tb³⁺ и Eu³⁺, взаимодействующих с ними, и предложен механизм этого влияния.

ВВЕДЕНИЕ

Металлополимерные комплексы с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют интерес, поскольку они могут обладать необходимыми для решения ряда проблем фото- и электролюминесцентными свойствами, стабильным люминесцентным свечением, характеризующимся узкими полосами в зеленой (Tb³⁺) или красной (Eu³⁺) областях спектра. Полимерные материалы с такими характеристиками могут найти практическое применение, например, при создании лазерных высокоскоростных переключающих устройств. Комплексы Tb³⁺ и Eu³⁺ с полимерными лигандами широко обсуждаются в различных публикациях [1, 2].

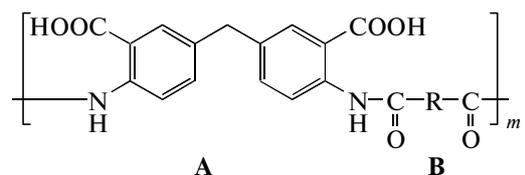
В настоящей работе изучены комплексы ионов Tb³⁺ и Eu³⁺ с полиамидокислотами (ПАК), пленки которых характеризуются повышенными прочностными и термомеханическими свойствами. Объектами исследования служили впервые синтезированные ПАК с металлосвязывающими группировками в основной цепи и соединяющими их фрагментами различного химического строения. Металлосвязывающей группировкой служил фрагмент *бис*-антраниловой кислоты

(МАК), близкий по строению *орто* производной бензойной кислоты — метакрилоил-*орто*-амино-бензойной кислоты (МАБК), известной высокой комплексообразующей способностью при взаимодействии с ионами РЗЭ и способствующей образованию с этими ионами интенсивно люминесцирующих комплексов [3].

Действительно, были получены данные, показывающие интенсивную люминесценцию ионов Tb³⁺ и Eu³⁺ в ПАК определенного строения и ее уменьшение при переходе к низкомолекулярным моделям. Задача настоящей работы — установление влияния химического строения ПАК на взаимодействие с ионами РЗЭ, комплексообразующую способность макромолекул и на люминесценцию ионов РЗЭ в этих комплексах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

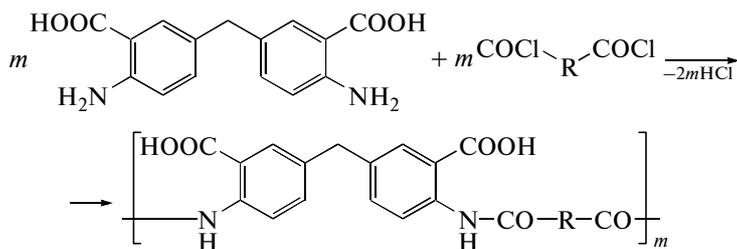
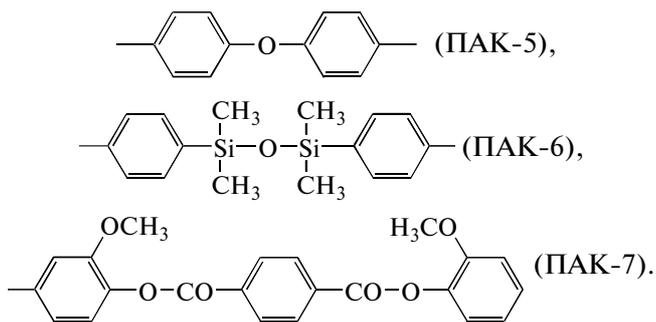
В качестве ПАК с антраниламидными группировками в основной полимерной цепи впервые синтезированы полимеры общей формулы



где А — фрагмент метилен-*бис*-антраниловой кислоты, В — фрагмент дикарбоновой кислоты, R: (CH₂)₃ — ПАК-0, (CH₂)₅ — ПАК-1, (CH₂)₆ — ПАК-2, (CH₂)₇ — ПАК-3, (CH₂)₈ — ПАК-4,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00502-а) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (координатор — академик А.Р. Хохлов), подпрограммы Президиума РАН (координатор — академик М.В. Алфимов).

E-mail: polar@mail.macro.ru (Ануфриева Елизавета Викторовна).



Выход ПАК составляет 95–98% от теоретического. Структура ПАК подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Поликонденсацию проводили при эквимольном соотношении мономеров в N-метилпирролидоне сначала при пониженной температуре $-10 \pm 5^\circ\text{C}$, а затем при комнатной. Для связывания выделяющегося в процессе реакции хлористого водорода добавляли окись пропилена. В результате поликонденсации получали прозрачные вязкие растворы полимеров. Для определения суммарного выхода реакции и молекулярной массы ПАК полимер из раствора осаждали водой, тщательно промывали, сушили до постоянной массы. ММ полученных ПАК, оцененная методами светорассеяния и диффузии, составляла $(8-10) \times 10^4$.

Спектры поглощения и люминесценции ПАК и комплексов ПАК–РЗЭ снимали в ДМФА. Концентрацию полимера (в молях карбоксильных групп) варьировали от 0.1 до 1 ммоль/л. Комплексы готовили смешением рассчитанных объемов растворов ПАК и хлоридов РЗЭ ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “Aldrich”, х.ч). Для приготовления комплексов в пленке ПММА к 2 мл раствора комплекса ПАК–РЗЭ с заданным соотношением ПАК и иона РЗЭ в ДМФА добавляли 50 мг ПММА (“Aldrich”, $M = 3.2 \times 10^5$). После растворения ПММА отливали пленки на стеклянную подложку и сушили при 50°C в течение 20 ч. При этом содержание ПАК в пленке составляло 0.02–0.20 мг/мл.

Спектры поглощения растворов ПАК снимали в кювете толщиной 1 см на спектрофотометре “Specord M-40”, спектры люминесценции – на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (фир-

ПАК 0, 1, 5–7 относятся к группе II, ПАК 2–4 относятся к группе I, m – степень полимеризации.

ПАК с антралиламидными звеньями в основной цепи, использованные в качестве полимерных лигандов, синтезировали методом низкотемпературной поликонденсации в апротонном полярном растворителе [4]. Этот метод позволяет получать полимеры с высокой ММ:

ма РТИ, Канада). Ширина щелей на входе и выходе 4 нм. Длину волны возбуждающего света варьировали от 380 до 230 нм. Интенсивность люминесценции для Tb^{3+} -содержащих систем определяли при $\lambda = 543$ нм, для Eu^{3+} -содержащих систем при $\lambda = 616$ нм. Значения интенсивности люминесценции в относительных (условных) единицах, полученных при разных величинах параметра усиления, приведены к одному и тому же значению последнего, что позволяет сравнивать интенсивность люминесценции для разных образцов. Для оценки стабильности комплексов ПАК–РЗЭ использовали разработанный нами ранее метод [5], основанный на разрушении комплекса полимер–РЗЭ с помощью полимера-конкурента – полиакриловой кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаружено, что при изменении строения ПАК интенсивность люминесценции ионов Tb^{3+} в комплексах изменяется на порядок и более (рис. 1). Так, при одинаковом строении металлосвязывающего лиганда актуальным становится обсуждение влияния на интенсивность люминесценции Tb^{3+} строения фрагментов, соединяющих карбоксилсодержащие лиганды в полимерной цепи. Изменение интенсивности люминесценции комплексов ПАК–РЗЭ может быть результатом влияния природы заместителя при металлосвязывающем лиганде. Ранее была обнаружена высокая чувствительность интенсивности люминесценции Tb^{3+} в комплексах с МАБК и стабильности комплекса к изменению положения металлсвязывающей карбоксильной группы в МАБК [3].

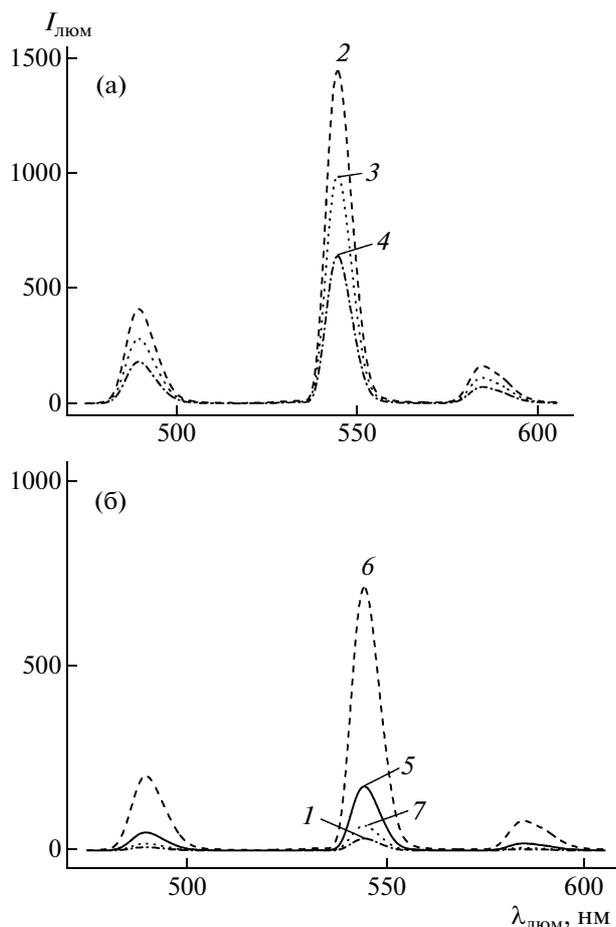


Рис. 1. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} в комплексах с ПАК групп I (а) и II (б) в ПММА-пленках, полученных из растворов при концентрациях ПАК ($c_{\text{ПАК}(\text{COOH})}$) и $Tb^{3+} = 1$ ммоль/л. Кривые 1–7 соответствуют обозначениям ПАК.

Если в исследованных ПАК влияние связывающих фрагментов сводится к изменению строения заместителей при карбоксилсодержащем лиганде, то оно должно проявиться в первую очередь в электронных спектрах поглощения в области длин волн, соответствующих поглощению карбоксилсодержащего лиганда (группировки МАК). Обнаружено, что спектры поглощения ПАК с длинными алифатическими развязками между группировками МАК (ПАК группы I) сдвинуты в коротковолновую область на 15–30 нм по сравнению со спектрами поглощения ПАК с ароматическими или более короткими алифатическими развязками (ПАК группы II) (рис. 2). При этом все ПАК группы I с коротковолновым поглощением образуют с ионами Tb^{3+} интенсивно люминесцирующие комплексы ($I_{543} \sim 500$ отн. ед.), а ПАК группы II с длинноволновым поглощением — слабо люминесцирующие комплексы ($I_{543} \sim 50$ отн. ед.).

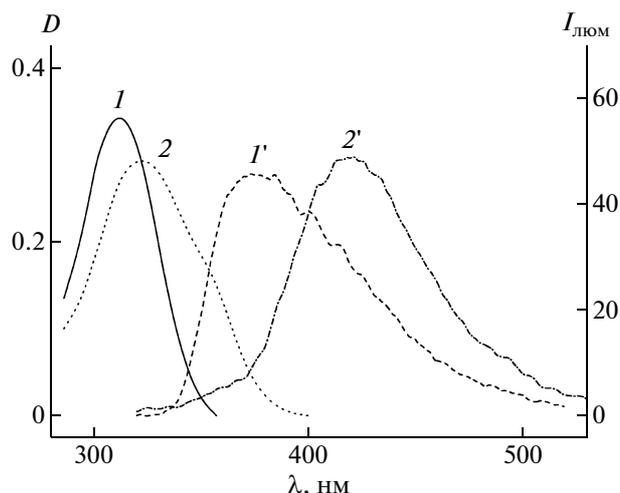


Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2) и собственной (эксимерной) люминесценции (1', 2') ПАК в ДМФА для ПАК групп I (1, 1') и II (2, 2'), $c_{\text{ПАК}(\text{COOH})} = 0.1$ ммоль/л.

Показано также, что ПАК групп I и II характеризуются не только различающимися спектрами поглощения. Ранее было обнаружено [5], что соединение, близкое по строению фрагменту метилен-бис-антралиловой кислоты — МАБК, имеет заметную собственную люминесценцию, наблюдаемую в растворе в отсутствие ионов РЗЭ. Интенсивность собственной люминесценции МАБК уменьшается при добавлении ионов Tb^{3+} и сопровождается увеличением интенсивности люминесценции самого Tb^{3+} — I_{543} . Отсюда следует необходимость изучения собственной люминесценции ПАК различного строения, а именно ПАК групп I и II в отсутствие ионов РЗЭ.

Спектры люминесценции ПАК групп I и II, полученные в отсутствие в полимерной системе ионов РЗЭ, представлены на рис. 2. Обнаружено, что собственная люминесценция ПАК существенно превышает интенсивность собственной люминесценции низкомолекулярной модели металлосвязывающего лиганда МАК. Это означает, что собственная люминесценция ПАК не является люминесценцией индивидуальной группировки МАК, а есть результат ее взаимодействия с макромолекулярным окружением — группировками МАК (эксимерное свечение) или с фрагментами, связывающими МАК в полимерной цепи (эксиплексы). В данном случае можно говорить о люминесценции надмолекулярных структур, включающих группировку МАК. Эксимерная люминесценция является не столь интенсивной, как люминесценция ионов РЗЭ, поэтому для увеличения ее интенсивности следует проводить исследования не в растворе, а в полимерных пленках (при том же соотношении компонентов), в которых по мере удаления растворителя усили-

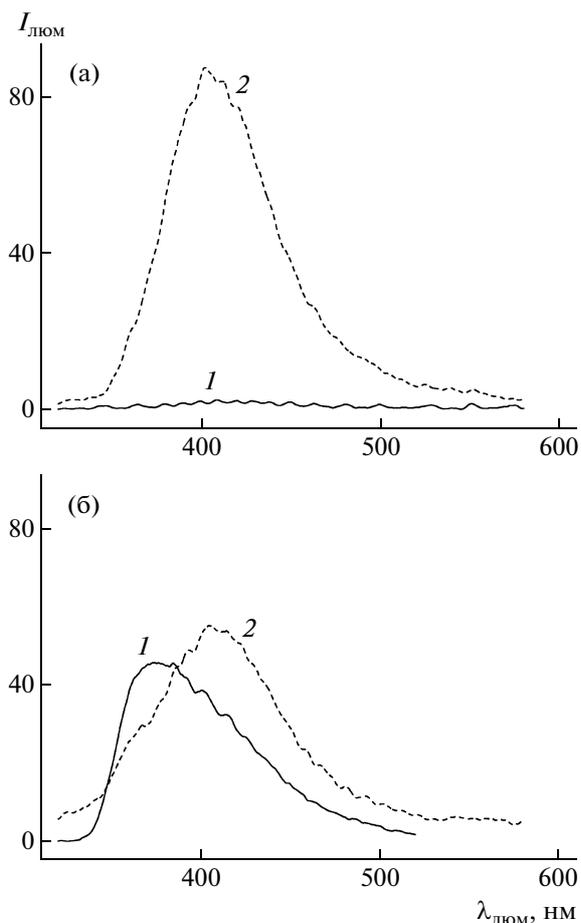


Рис. 3. Спектры собственной (экцимерной) люминесценции ПАК групп II (а) и I (б) в растворах (ДМФА) (1) и в ПММА-пленках (2), $c_{\text{ПАК}}(\text{COOH}) = 0.1$ ммоль/л.

ваются все межмолекулярные контакты, в том числе необходимые для формирования эксимерных структур. Низкая концентрация ПАК и ПАК–РЗЭ в пленках необходима, чтобы исключить процессы концентрационного тушения. Для изготовления пленок использовали ПММА, инертный материал, не разрушающий надмолекулярные структуры, стабилизированные взаимодействием ароматических группировок. При переходе от растворов к полимерным пленкам эксимерная люминесценция ПАК, наблюдаемая в отсутствие РЗЭ, возрастает от 40 до 50 для ПАК группы I (рис. 3а) или от нулевых значений до 80 для ПАК группы II (рис. 3б). Влияние строения ПАК на эксимерную люминесценцию оказывается значительным (рис. 2). Положение максимума полосы эксимерной люминесценции изменяется от 375 до 425 нм и коррелирует с положением полосы поглощения при переходе от ПАК группы I к ПАК группы II, т.е. от ПАК с длинными алифатическими развязками к ПАК с короткими алифатическими или ароматическими развязками.

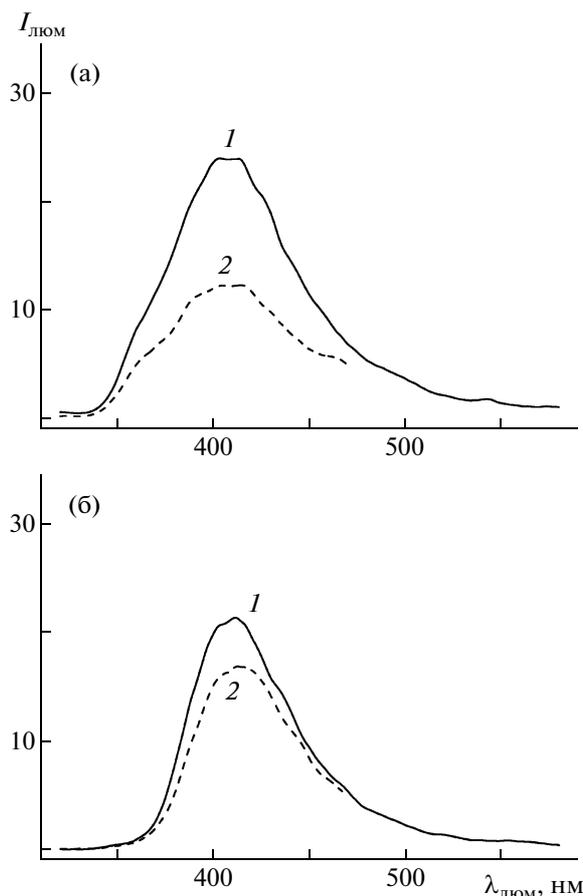


Рис. 4. Спектры собственной (экцимерной) люминесценции в отсутствие (1) и в присутствии (2) ионов Tb^{3+} для ПАК групп I (а) и II (б) в ПММА-пленках, полученных из растворов Tb^{3+} –ПАК при концентрации каждого из компонентов 1 ммоль/л.

С таким длинноволновым сдвигом полосы собственной люминесценции ПАК связано уменьшение интенсивности люминесценции $I_{543} \text{Tb}^{3+}$ в комплексах Tb^{3+} с ПАК группы II и ее увеличение при переходе к ПАК группы I (рис. 1). Оказалось при этом, что различие интенсивности люминесценции ионов Tb^{3+} в комплексах с различными ПАК не связано с величиной эффекта перекрытия полосы эксимерной люминесценции и полосы поглощения. Эффект перекрытия полос поглощения и люминесценции для ПАК групп I и II оказывается одинаковым (рис. 2), а интенсивность люминесценции комплексов Tb^{3+} –ПАК различается на порядок (рис. 1). Низкая интенсивность люминесценции Tb^{3+} в комплексах с ПАК группы II не связана с уменьшением комплексообразующей способности полимерного лиганда, взаимодействующего с Tb^{3+} в таких системах. Это следует из анализа изменения спектров и интенсивности собственного свечения ПАК после добавления ионов Tb^{3+} к ПАК группы I и II (рис. 4).

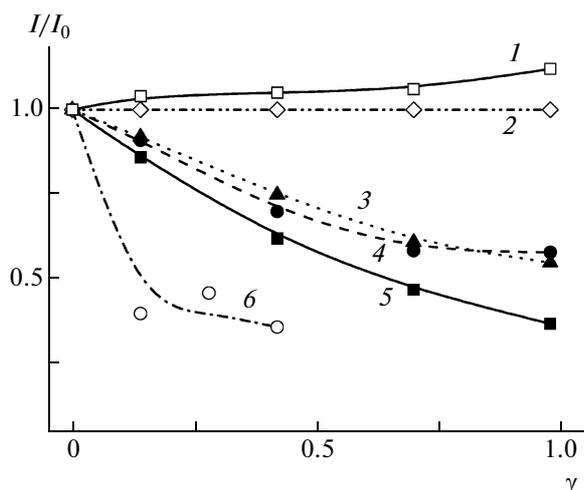


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции I/I_0 Tb^{3+} в комплексах с ПАК в растворе ДМФА от содержания γ полимера-конкурента для ПАК-5 (1), ПАК-4 (2), ПАК-1 (3), ПАК-0 (4), ПАК-6 (5), ПАК-7 (6) при $c_{\text{ПАК}(\text{COOH})} = 0.1$ ммоль/л и $c_{Tb^{3+}} = 0.01$ ммоль/л, $\gamma = [\text{полиакриловая кислота}]:[\text{ПАК}]$ (в молях групп COOH).

Наконец, возможным фактором, объясняющим разницу в значениях интенсивности люминесценции I_{543} комплексов Tb^{3+} –ПАК может быть влияние конформаций макромолекул или особенностей надмолекулярных структур ПАК групп I и II. Отличие спектров поглощения и люминесценции ПАК групп I и II указывает на то, что группировки МАК этих ПАК находятся в разных эксимерных структурах [6]. Различными будут эксимерные структуры, возникающие при взаимодействии группировок МАК, соседних по цепи (ПАК группы I) или далеко отстоящих (ПАК группы II). В первом случае эксимеры ПАК группы I формируются в результате внутрицепных макромолекулярных контактов, во втором эксимеры ПАК группы II, видимо, образуются за счет межцепных взаимодействий. Обнаружено, что эксимеры ПАК группы II при низком содержании ПАК (0.1 ммоль/л) формируются только в пленках при усилении межмолекулярных взаимодействий, в то время как в растворе интенсивность эксимерного свечения близка к нулю (рис. 3а). Образование эксимеров ПАК группы I при такой же низкой концентрации осуществляется с одинаковой эффективностью в растворе и в пленке (рис. 3б).

Эти данные подтверждают внутримолекулярный характер эксимерообразования в макромолекулах ПАК группы I и межмолекулярный в растворах ПАК группы II [6]. Структурная организация таких эксимеров может различаться положением карбоксильных групп при двух взаимодействующих ароматических группировках и влиять на свя-

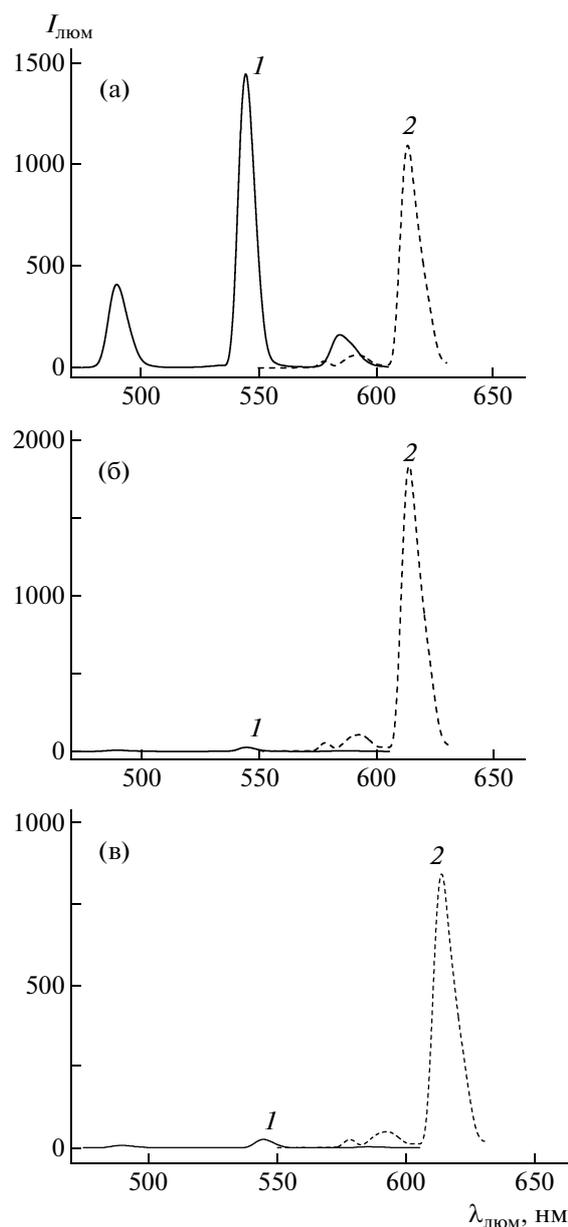


Рис. 6. Спектры люминесценции ионов Tb^{3+} (1) и Eu^{3+} (2) в комплексах с ПАК-2 (а), ПАК-1 (б) и ПАК-7 (в) в ПММА-пленках, полученных из растворов при $c_{\text{ПАК}(\text{COOH})}$ и $c_{Tb^{3+}} = 1$ ммоль/л.

зывание ионов Tb^{3+} . Известно, как сильно зависит комплексообразующая способность полимерного и низкомолекулярного лигандов на основе бензойной кислоты при их взаимодействии с ионами Tb^{3+} от положения Tb -связывающей карбоксильной группы [3].

Стабильность комплексов ионов Tb^{3+} –ПАК групп I и II также оказалась различной – высокой для комплексов Tb^{3+} с ПАК группы I и низкой для комплексов Tb^{3+} с ПАК группы II (рис. 5). Обна-

ружено, что с высокой и низкой стабильностью комплексов Tb³⁺–ПАК для ПАК групп I и II связаны высокие и низкие значения интенсивностей люминесценции комплексов Tb³⁺–ПАК. Так, стабильность комплексов Tb³⁺–ПАК группы I, интенсивность люминесценции ионов Tb³⁺ в которых характеризуется величиной 1000–1500 отн. ед., не изменяется до высоких значений γ – содержания полимера-конкурента, а стабильность комплексов Tb³⁺–ПАК группы II, интенсивность люминесценции ионов Tb³⁺ в которых характеризуется значениями ~20 отн. ед., уменьшается при добавлении первых порций полимера-конкурента.

Росту стабильности связывания ионов РЗЭ с макромолекулами ПАК будет способствовать длительность контактов ионов РЗЭ с ПАК. Подобное явление наблюдается при взаимодействии с макромолекулами ионов Eu³⁺, связанных в трис- β -кетонатный комплекс с теноилтрифторацетоном (ТТА) – Eu(ТТА)₃. Переход от Tb³⁺ к ионам Eu³⁺, взаимодействующим с ТТА, в комплексах с ПАК, действительно увеличивает интенсивность люминесценции комплексов Eu(ТТА)₃ с ПАК, при этом наиболее значительно для ПАК группы II (рис. б). Отсюда следует, что не спектральные различия ПАК групп I и II, а особенности структурной организации их надмолекулярных образований по-разному влияют на взаимодействие с ионами Tb³⁺ и Eu(ТТА)₃. Для увеличения длительности контактов с ПАК комплексов Eu(ТТА)₃ важным фактором может быть высокая локальная концентрация групп COOH в надмолекулярных структурах ПАК, что представляется более вероятным для ПАК группы II, для которых эти структуры возникают при межзвенных контактах.

Таким образом, синтезированные полиамидокислоты оказались полимерами, обладающими не только высокими прочностными и термомеханическими свойствами [7], но и способностью к комплексообразованию с ионами РЗЭ. Интенсивность люминесценции комплекса ПАК–РЗЭ зависит от химического строения фрагмента, соединяющего звенья МАК. Так ПАК, содержащие алифатические развязки с шестью–восемью группами СН₂, образуют наиболее интенсивно люминесцирующие и стабильные комплексы с ионами РЗЭ по сравнению с другими развязками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chenxia D., Lin M., Yan X., Youyuan Z., Chao J.* // Eur. Polym. J. 1998. V. 34. № 1. P. 23.
2. *Ling G., Yang M., Wu Z., Zhang X., Wang L., Zhang W.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 4605.
3. *Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Ананьева Т.Д., Громова Р.А., Лущик В.Б., Краковяк М.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 994.
4. *Гойхман М.Я., Гофман И.В., Тихонова Л.Ю., Михайлова М.В., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 197.
5. *Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г., Ананьева Т.Д., Лущик В.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 875.
6. *Polymer Photophysics Luminescence, Energy Migration and Molecular Motion in Synthetic Polymers* / Ed. by D. Phillips. London; New York: Chapman and Hall, 1985.
7. *Гойхман М.Я., Подешво И.В., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В., Ананьева Т.Д., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Гофман И.В., Смыслов Р.Ю.* // Пат. 2352594 Россия // Б.И. 2009. № 11.

УДК 541.64:535.51

СТРУКТУРА И ПОЯВЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕ¹

© 2010 г. В. В. Кочервинский*, С. Г. Юдин**, И. С. Занавескина**,
Н. А. Архарова**, В. В. Клечковская**, Б. В. Локшин***

*Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

**Учреждение Российской академии наук

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

119333 Москва, Ленинский пр., 159

***Учреждение Российской академии наук

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 10.07.2008 г.

Принята в печать 03.02.2009 г.

Исследована связь между электрофизическими свойствами сверхтонких пленок Ленгмюра–Блодже поливинилиденфторида и их структурными характеристиками, полученными методами электронной дифракции и ИК-спектроскопии. Анализ данных показывает, что в них, наряду с β -фазой, формируются домены α - и γ -фаз. Появление последних двух фаз обнаружено как по наличию полос поглощения, ответственных за конформации $TGTG^-$ и $T_3GT_3G^-$, так и по характерным для этих фаз рефлексам на электронограммах. Данные электронной дифракции указывают на возможность формирования пластинчатых текстур. Кривые переключения поляризации при температуре 36°C свидетельствуют о низком значении спонтанной поляризации при широком распределении доменов по энергиям, которые характеризуются средним коэрцитивным полем 400 МВ/м. Одной из причин этого является возможность полиморфных превращений в электрическом поле. При 49°C кривая переключения спонтанной поляризации содержит наряду с отмеченным еще и процесс с низким коэрцитивным полем. Это связывается с тем, что появление подвижности в кристаллах α -фазы может облегчать процессы переключения спонтанной поляризации.

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилиденфторид и его сополимеры являются представителями гибкоцепных кристаллизующихся полимеров, которые проявляют ряд интересных свойств. Кристаллы этого класса полимеров склонны к полиморфизму — известно как минимум четыре полиморфные модификации [1–3], которые различаются как типом кристаллической решетки, так и конформацией цепи в ней. При кристаллизации ПВДФ из расплава возникает α -фаза с неполярной ячейкой и конформацией цепи $TGTG^-$. Важная для сегнетоэлектричества полярная β -фаза с конформацией

цепи в виде плоского зигзага получается при одноосной вытяжке гомополимера при невысоких температурах. В изотропных пленках β -фазу можно получить сополимеризацией ПВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ) или трифторэтиленом. Высокотемпературная кристаллизация ПВДФ или его осаждение из растворов в определенных растворителях приводит к формированию полярной γ -формы с конформацией цепи $T_3GT_3G^-$. Путем кристаллизации в сильных электрических полях неполярная α -фаза может быть переведена в полярную α_p -форму [3]. При этом существенно, что конформация цепи не меняется, но дипольные моменты двух цепей в ячейке направлены уже в одну сторону [4].

Специфические свойства полимерных веществ, в которых наблюдаются пьезо- и пироэлектричество, позволяют создать на их основе различного рода сенсоры [1, 5]. Таким образом, интерес к изучению полимеров данного класса не

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-01034) и гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1955.2008.2).

E-mail: kochval@mail.ru (Кочервинский Валентин Валентинович).

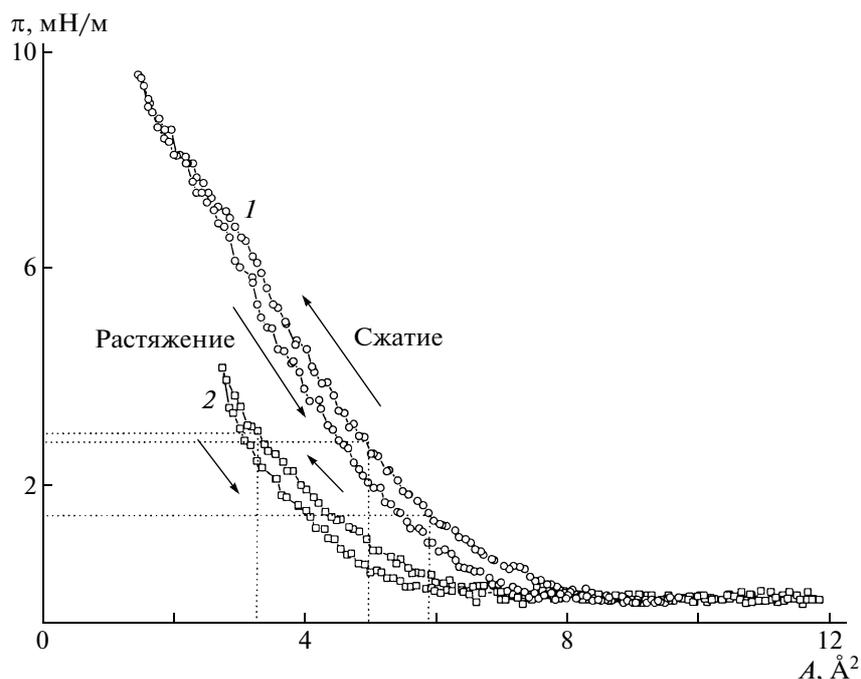


Рис. 1. π - A -изотермы сжатия и растяжения для полимера, растворенного в ацетоне с ДМСО в соотношении 4 : 1 (1) и в ДМСО (2).

только академический, но и востребован практическими задачами. Механизм названных выше эффектов согласуется с обнаруженными в таких полимерах сегнетоэлектрическими свойствами [1, 2, 6]. В свете развития нанотехнологий возникает интерес к получению рассматриваемых полимеров в виде тонких пленок, что может открыть определенные перспективы создания преобразователей энергии с улучшенными характеристиками. Один из эффективных способов получения тонких пленок – метод Ленгмюра–Блодже (ЛБ). Ранее было показано, что ЛБ-пленки сополимера ВДФ с трифторэтиленом обнаруживают сегнетоэлектрические свойства даже при толщине в несколько монослоев [7]. Определенные отличия в электрофизических свойствах тонких и блочных (толстых) пленок могут быть связаны с разницей в их структуре [8]. В этой связи поставленная в настоящей работе задача исследования деталей структуры сверхтонких пленок ПВДФ, полученных методом Ленгмюра–Блодже, представляется актуальной.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Гомополимер марки Ф2Э с $M \sim 10^5$ растворяли в ацетоне и ДМСО и готовили растворы с концентрацией 0.01 мас. %. Формирование монослоев и перенос их на подложку проводили с помощью стандартной ленгмюровской ванны [9]. Перед нанесением монослоев исследовали поведение го-

мополимера на поверхности воды. Снимали изотермы зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на одно звено полимера, для двух растворов (полимер, растворенный в ДМСО и в ацетоне с ДМСО в соотношении 4:1). На рис. 1 приведены изотермы сжатия и растяжения для отмеченных растворов полимера. Оба растворителя хорошо растворяются в воде, поэтому формирование монослоя полимера на поверхности субфазы происходит за счет ухода в нее молекул растворителя. В случае низкокипящего ацетона последний может также частично испаряться с поверхности воды. В “газовой” фазе, когда поверхностное давление меньше 0.5 мН/м, площадь, занимаемая звеном полимера, достигает 6–8 Å². В “конденсированной” фазе, например, для раствора полимера в ДМСО (кривая 2) при давлении 1.5–3.0 мН/м площадь на звено полимера составляет 3.2–4.2 Å². Стрелки на кривых изотерм – процессы сжатия и растяжения. Видно, что изотермы сжатия и растяжения не совпадают. Это свидетельствует о некоторой агрегации молекул ПВДФ в процессе сжатия. Пунктирными прямыми показаны значения поверхностных давлений, при которых осуществлялся перенос слоев с поверхности воды на подложки. Известно, что сродство к ПВДФ молекул ДМСО выше, чем ацетона. Данное обстоятельство, скорее всего, является главной причиной различия π - A изотерм 1 и 2. Из рис. 1 следует, что в “плохом” растворителе (ацетоне) для достижения мини-

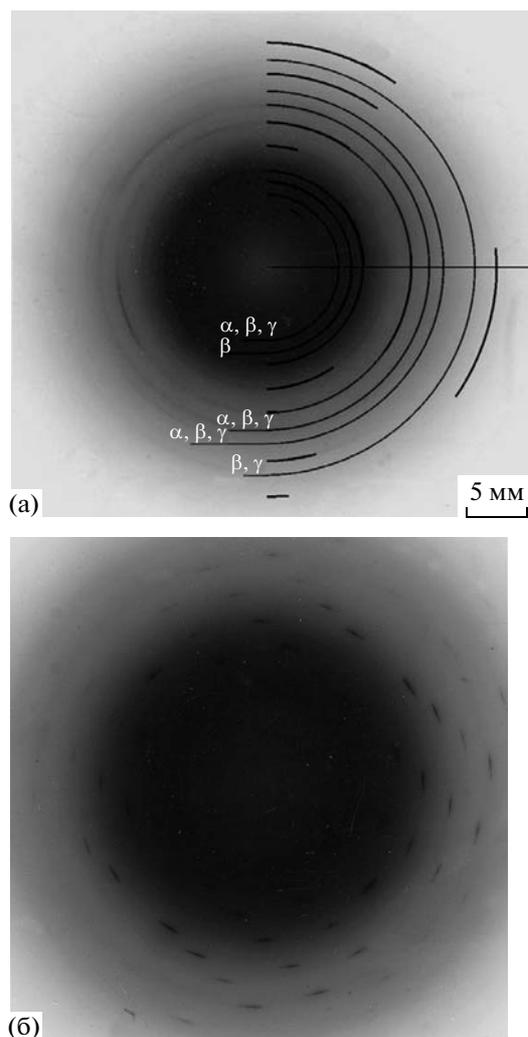


Рис. 2. Картины электронной дифракции от ЛБ-пленки ПВДФ с 15 монослоями, приготовленной из раствора в ДМСО: а — от поликристаллических областей, б — от блочных монокристаллов.

мальной площади 2.5 \AA^2 требуются большие давления, чем в ДМСО. В процессе переноса слоев контролировали коэффициент переноса по изменению площади поверхности воды, занимаемой полимером. Коэффициент переноса не был равен единице, а в случае с ДМСО наблюдали и обратный ход подвижного барьера (поверхностное давление росло с поступлением из воды молекул полимера непропорционально изменению площади при снятии слоя с воды). Это свидетельствовало о слабой адгезии молекул полимера к поверхности подложек.

В качестве подложки при нанесении ЛБ-пленок ПВДФ использовали медные сетки, покрытые тонкой пленкой целлюлозы (которая не дает собственной дифракционной картины). При исследовании электрических свойств подложкой служило стекло с предварительно напыленным

алюминием. Монослои ПВДФ осаждали на подложки методом Ленгмюра–Шефера (горизонтальный лифт) при поверхностном давлении 1.5–3.0 мН/м.

Ранее была показана возможность использовать для изучения структуры тонких полимерных пленок метод ИК-спектроскопии, весьма чувствительный к конформации цепи [10, 11]. ИК-спектры в данной работе снимали на спектрометре с Фурье преобразованием. Спектр подложки вычитали из спектра, полученного после нанесения на нее ЛБ-пленки ПВДФ. Наряду с ИК-спектроскопией нами был использован метод электронной дифракции. Электронограммы с фоторегистрирующей дифракционных картин снимали при ускоряющем напряжении 75 кВ в электронографе ЭМР-102. Диаметр пучка на образце составлял 100–200 мкм, кристаллодержатель позволял осуществлять в режиме “на просвет” сканирование образца площадью $\sim 4 \text{ см}^2$, благодаря чему можно было проконтролировать однородность структуры ЛБ-пленки в разных точках ее поверхности.

Для исследования процессов переключения спонтанной поляризации на конденсатор, образуемый ЛБ-пленкой ПВДФ, подавали пилообразное электрическое поле частотой 96 Гц и регистрировали протекающий по нему ток.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сканирование образца под пучком электронов показало наличие в ЛБ-пленках ПВДФ поликристаллических доменов и структурных неоднородностей. Последнее проявлялось в следующем.

От разных участков пленки, приготовленной с использованием в качестве растворителя ДМСО, были получены кольцевые дифракционные картины, отличающиеся количеством отражений и соотношением интенсивностей рефлексов. В ряде случаев наблюдали азимутальную зависимость интенсивности для рефлексов в определенных направлениях, указывающих на частичную ориентацию кристаллитов (рис. 2).

При использовании в качестве растворителя ацетона на электронограммах встречаются точечные рефлексы, что свидетельствует о присутствии вкраплений блочных монокристалликов (рис. 3).

При наклоне образца, полученного из ацетона, по отношению к падающему пучку электронов от отдельных участков получали электронограммы типа косых текстур, указывающих на формирование в ЛБ-пленке пластинчатых текстур β -фазы. Следует подчеркнуть, что отмеченный тип текстуры не является характерным только для ЛБ-пленок ПВДФ, поскольку подобная морфология ранее отмечалась и для блочных пленок, кристаллизованных из расплава [12, 13].

Сопоставление измеренных межплоскостных расстояний с известными в литературе данными для фаз ПВДФ [3, 14–16] показало, что в ЛБ-пленках формируются поликристаллические домены различных полиморфных модификаций (табл. 1). Обнаружены кристаллиты α -, β - и γ -модификаций (хотя, что касается присутствия γ -фазы, то однозначный вывод из картин электронной дифракции сделать сложно, так как она присутствует на снимках только в смеси с другими фазами, и большинство рефлексов расположены очень близко к рефлексам от α - и β -модификаций). Кроме того, зафиксировано присутствие и аморфной фазы. Анализ распределения интенсивности рассеяния на дифракционных картинах свидетельствует о том, что доля аморфной фазы может меняться в широких пределах, а по данным ИК-спектроскопии в аморфной фазе всегда обнаруживается присутствие длинных фрагментов в конформации плоского зигзага.

На рис. 4 показаны разностные ИК-спектры (за вычетом спектра целлюлозной подложки) для пленок ПВДФ, полученных из двух различных растворителей. Качественно спектры очень похожи. На рисунках выделены полосы колебаний, чувствительные к виду конформации цепи и соответственно к той или иной фазе [3, 15, 17]. Из этих рисунков и табл. 2 следует, что в ЛБ-пленках присутствуют кристаллы всех трех полиморфных модификаций. Таким образом, данные двух методов находятся в хорошей качественной корреляции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ электронограмм показал, что в ЛБ-пленках ПВДФ формируются кристаллические домены различных полиморфных модификаций. Обнаружены кристаллы трех модификаций α -, β - и γ -, а также зафиксировано присутствие аморфной фазы.

Коснемся некоторых особенностей фазового состояния ПВДФ в рассматриваемых ЛБ-пленках. При формировании пленок из ацетона представляется удивительным образование в них высокой доли полярной β -фазы (укладка типа пластинчатой текстуры). Причин для этого может быть несколько. Одна из них – специфическое действие растворителя на конформационные характеристики цепей в формирующейся пленке. Действительно, согласно данным работы [18], при кристаллизации блочной пленки ПВДФ из того же растворителя были обнаружены полосы ИК-поглощения, характерные для плоского зигзага (840 и 510 см^{-1}). Однако доля этих звеньев оказалась существенно ниже, чем в ЛБ-пленке. Таким образом, при формировании монослоев ПВДФ и собственно ЛБ-пленок, по-видимому, существуют факторы, способствующие образова-

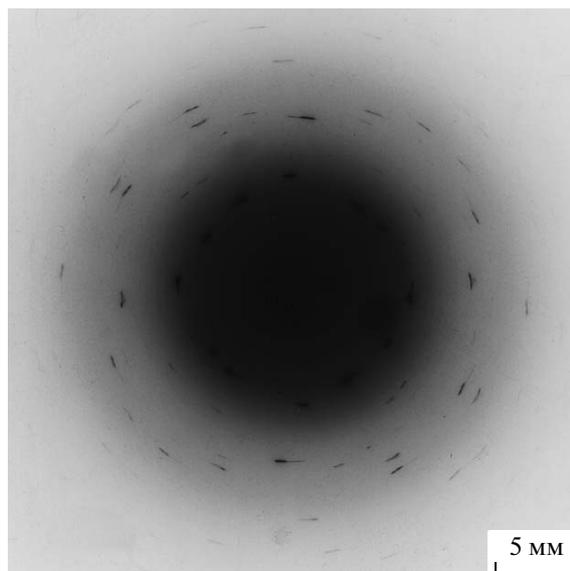


Рис. 3. Картина электронной дифракции от ЛБ-пленки ПВДФ с 15 монослоями, приготовленной из раствора в ацетоне.

нию отмеченных конформаций. Следует помнить, что полимерный монослой, формирующийся на водной поверхности лэнгмюровской ванны при определенном поверхностном давлении можно представить как двумерную газожидкостную систему. Такой монослой в эксперименте переносился на подложку при комнатной температуре, т.е. в первом приближении монослой

Таблица 1. Экспериментально наблюдаемые межплоскостные расстояния для основных рефлексов ЛБ-пленок ПВДФ и соответствующие им индексы hkl для решеток α -, β - и γ -фаз

d , нм	α_{hkl}	β_{hkl}	γ_{hkl}
0.491	100		
0.483	020		020
0.442	110		110
0.432		200	
0.424		110	
0.270	130		130
0.256		001	131
0.246	200	020	200
0.242	040		
0.235	131		
0.220	220	201	
0.215	041	400	221
0.204	112		
0.188	032		
0.177		021	

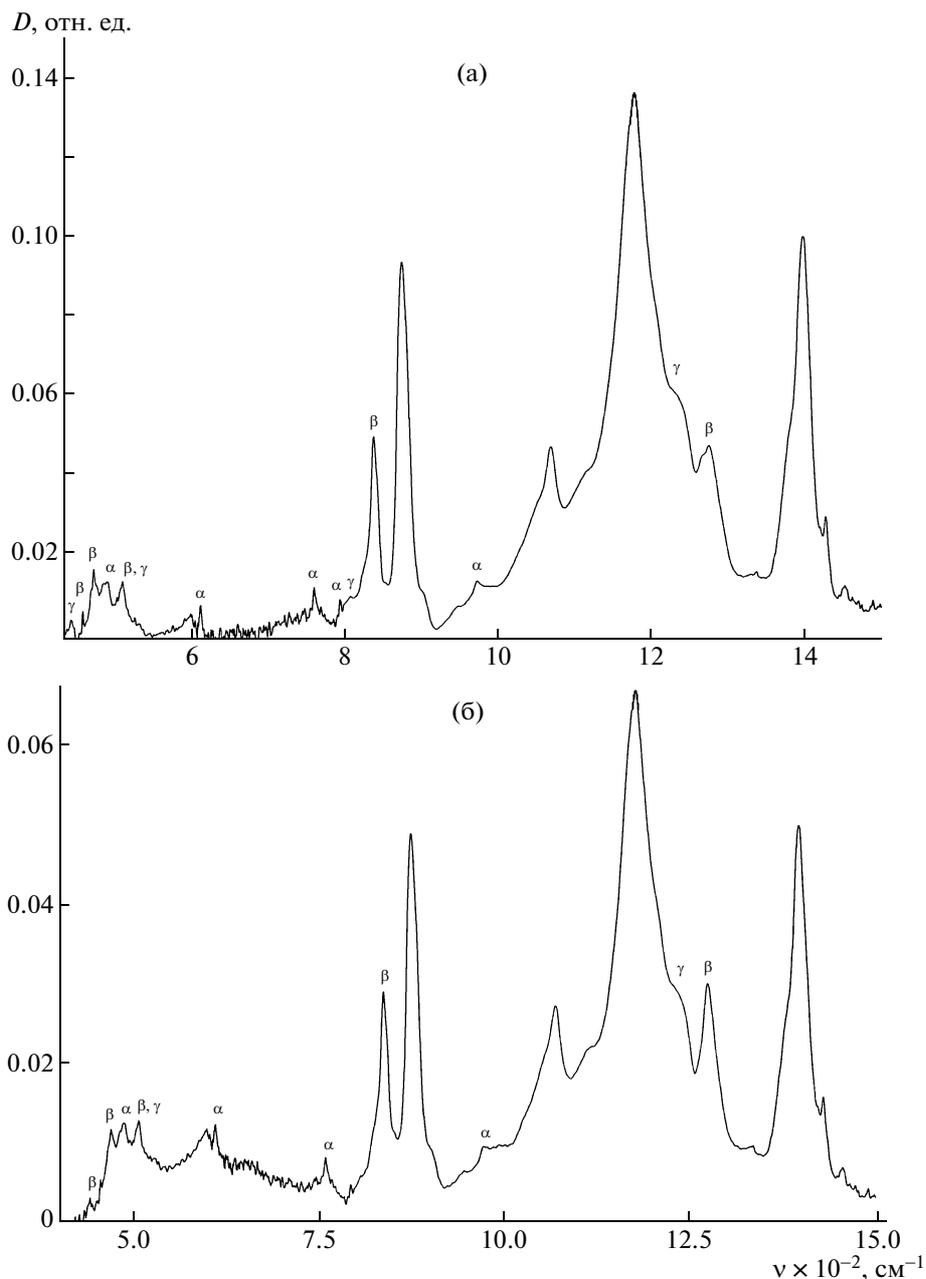


Рис. 4. ИК-спектр ЛБ-пленки ПВДФ с 30 (а) и 10 монослоями (б), приготовленной из раствора в ДМСО (а) и в ацетоне (б).

“расплава”, осажденный на подложку, кристаллизовался при температуре 20°C , что равносильно кристаллизации в условиях высокого переохлаждения (температура плавления ПВДФ, по нашим данным ДСК, составляет 160°C). В работах [19, 20] были проанализированы особенности фазового состояния кристаллов при кристаллизации из расплава при высокой степени переохлаждения. Согласно этим данным, условия переохлаждения благоприятствуют кристаллизации ПВДФ в полярной β -фазе, что наиболее отчетли-

во проявляется на тонких (100 нм) пленках, и поэтому перенос выводов [19, 20] на наши данные представляется вполне оправданным.

Другая проблема, заслуживающая обсуждения, — возможное влияние числа монослоев в ЛБ-пленке на конформационный состав ее полимерных цепей. Ранее [6, 10] при исследовании процессов формирования ЛБ-пленок из раствора в ДМСО на подложке из кристалла KRS было обнаружено, что уменьшение числа монослоев приводит к снижению числа конформаций в

виде плоского зигзага и повышению числа изомеров TG . В настоящей работе указанный эффект проверялся на примере ЛБ-пленок ПВДФ (из раствора в ацетоне), нанесенных на целлюлозную подложку. С этой целью были рассчитаны нормированные оптические плотности ряда конформационно чувствительных полос поглощения. Интенсивность нормировали по отношению к полосе 880 см^{-1} , которая наблюдается во всех трех полиморфных модификациях [6, 15, 17]. Расчетные значения нормированной оптической плотности представлены в табл. 2. Из приведенных данных следует, что снижение толщины ЛБ-пленки сопровождается уменьшением концентрации изомеров в конформации плоского зигзага (TT) и накоплением в ней сегментов со спиральной конформацией (TG). Как было отмечено выше, подобный эффект был отмечен и в работах [6, 10]. Таким образом, независимо от вида растворителя и подложки, на которую наносили ЛБ-пленку ПВДФ, снижение ее толщины вызывает эффект смещения конформационного равновесия в сторону роста спиральных конформаций. Отсюда можно сделать вывод об определяющей роли коллективных межцепных взаимодействий, возрастающих с увеличением толщины пленки, в смещении конформационного равновесия.

Важной проблемой является выяснение механизмов возникновения сегнетоэлектричества в ЛБ-пленках ПВДФ, так как ранее в них наблюдали пироэффект даже в отсутствие предварительной поляризации [10]. Это могло быть следствием того, что при переносе монослоев полярные оси формирующихся кристаллитов преимущественно ориентированы по нормали к поверхности пленки. В работе [10] отмечалось, что возможны специфические взаимодействия между сильно полярными молекулами среды ванны (вода) и дипольными моментами мономерного звена ПВДФ. Такие силы могут стабилизировать пространственное положение (по отношению к поверхности ванны) дипольных моментов звеньев в соседних сегментах макромолекул. Если при переносе монослоя на подложку отмеченное пространственное положение макромолекул сохраняется, то формируемая пленка будет иметь наблюдаемую в эксперименте отличную от нуля остаточную поляризацию. Такую гипотезу мы проверяли, сравнивая картины электронной дифракции при падении электронного пучка перпендикулярно и под углом к поверхности образца, что позволило нам обнаружить формирование областей β -фазы с аксиальной текстурой. Это может быть одной из причин появления остаточной поляризации в исходных неполяризованных пленках, и подтверждается обнаружением в ЛБ-пленках пироэффекта без предварительной поляризации [10]. Если часть доменов в ЛБ-пленке ПВДФ кристаллизуется в β -фазе, имеющей спон-

Таблица 2. Нормированные оптические плотности конформационно чувствительных полос поглощения в ЛБ-пленках ПВДФ различной толщины, полученных из раствора в ацетоне

Полоса, см^{-1}	Фаза	Конформация	Оптическая плотность*
1275	β	$T_m, m \geq 4$	0.38/0.08
1235	γ	$T_3GT_3G^-$	0.26/0.27
1180	α	$TGTG^-$	1.02/1.15
840	β	$T_m, m \geq 3$	0.88/0.44
612	α	TG	0.05/0.08
510	β, γ	TT	0.14/0.09
490	α	TG	0.06/0.09
470	β	TT	0.18/0.13

* Число монослоев n равно 30 (числитель) и 10 (знаменатель).

танную поляризацию, то должен существовать переход Кюри. Действительно, температурные аномалии первой и третьей гармоник диэлектрической восприимчивости, обнаруженные в ЛБ-пленке ПВДФ [21], подтверждают это соображение. Косвенно подобный вывод следует и из аномалий адсорбционной способности рассматриваемых ЛБ-пленок в определенной температурной области [22].

Другой вопрос — механизм переключения спонтанной поляризации во внешнем электрическом поле. Экспериментальные данные по такому переключению при температуре 36°C показаны на рис. 5 и 6 в виде зависимостей тока переключения от пилообразного напряжения частотой 96 Гц , прикладываемого к образцу. Пленка ПВДФ имеет толщину $15\text{--}17\text{ нм}$ (15 слоев). В верхней части рис. 5 дана гистерезисная зависимость поляризации от напряжения. Из рис. 6, где показаны полевые зависимости тока переключения, следует, что коэрцитивное поле характеризуется значением 400 МВ/мм . Высокие значения напряженности переключающего поля не должны удивлять. Известно, что в сегнетоэлектрических полимерах этого класса даже в блочном состоянии они оказываются существенно выше, чем в неорганических сегнетоэлектриках [6]. Особенность сверхтонких пленок сводится к тому, что здесь коэрцитивные поля на порядок (и более) выше, чем в блочном состоянии [6–8, 10]. Гомополимер ВДФ по отношению к его сополимерам должен иметь максимальное коэрцитивное поле, так как плотность упаковки цепей в его полярной фазе оказывается наивысшей [3, 6, 10].

Процесс переключения остаточной поляризации в данном случае носит нетривиальный характер. Следует отметить прежде всего сильную размытость кривой переключения (рис. 6),

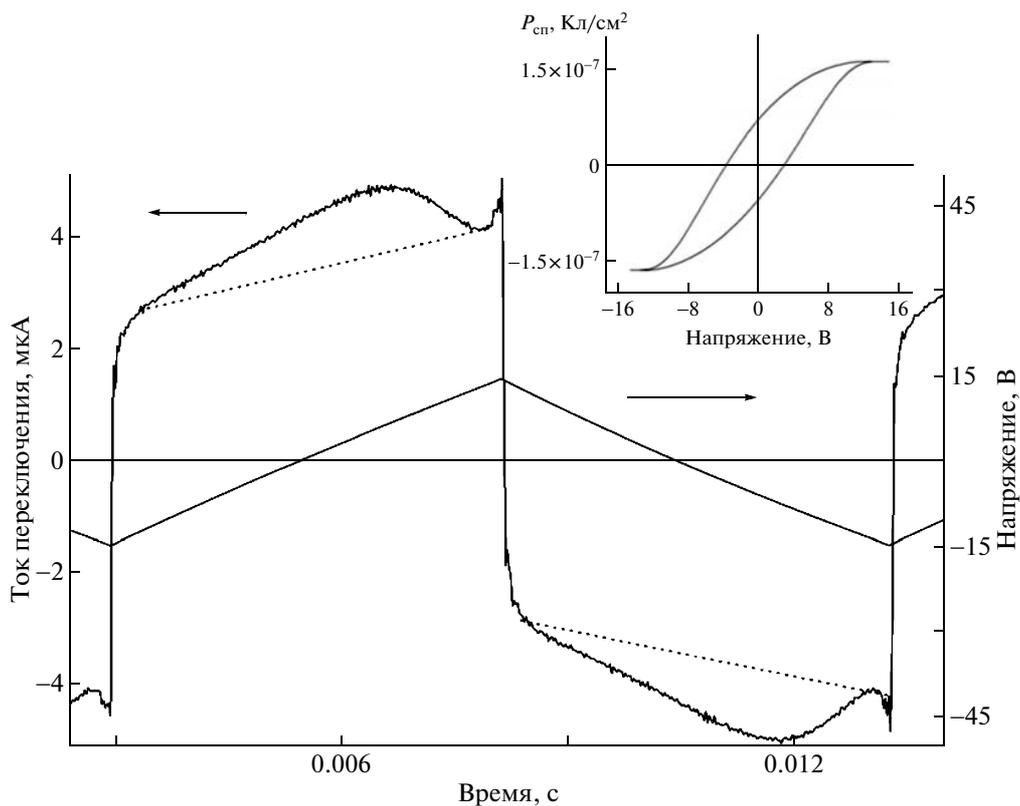


Рис. 5. Временные зависимости напряжения, подаваемого на пленку ПВДФ с 15 монослоями, и тока переключения в ней при 36°C ; $f = 96$ Гц. На вставке показана кривая электрического гистерезиса.

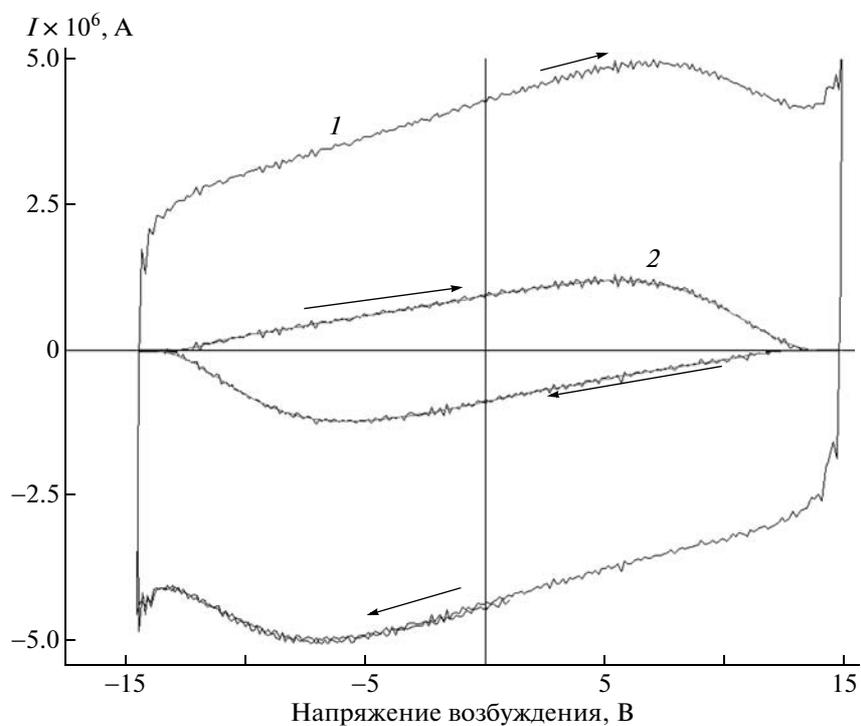


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики ЛБ-пленки ПВДФ с 15 монослоями при 36°C .

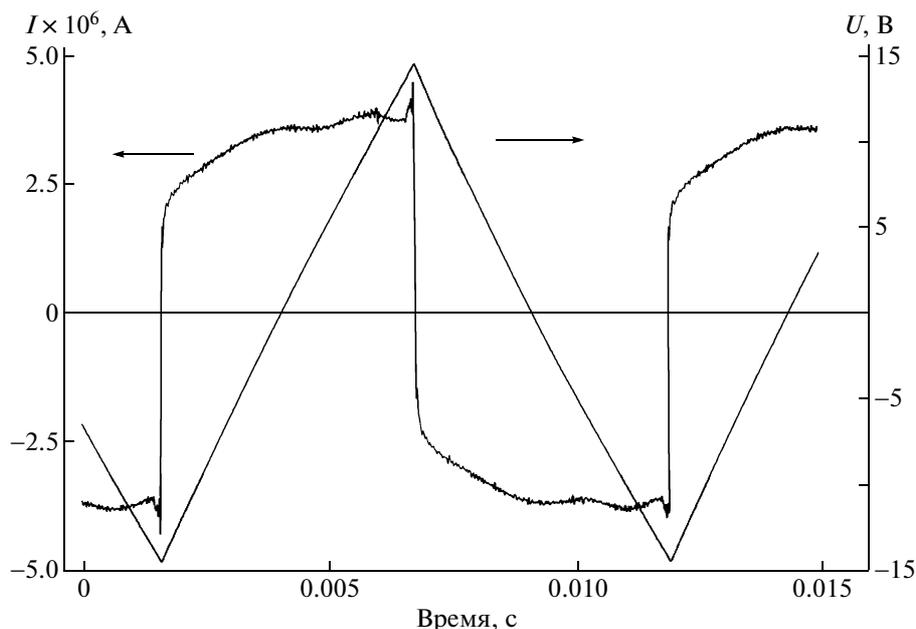


Рис. 7. Временные зависимости напряжения, подаваемого на пленку ПВДФ с 15 монослоями, и тока переключения в ней при 49°C. $f = 96$ Гц.

свидетельствующую об энергетической неэквивалентности диполей в различных доменах. Она может возникать по следующим причинам. Во-первых, должна быть стадия переключения поляризации в присутствующих сегнетоэлектрических кристаллах полярной β - или даже γ -фазы. Именно эти фазы могут отвечать за фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик, который ранее наблюдали в ЛБ-пленках гомополимера [21]. Во-вторых, следует учитывать то обстоятельство, что в ПВДФ возможны процессы твердофазных полиморфных превращений под действием электрического поля [4]. Вследствие этого в неполярной α -фазе может произойти переход в полярную форму $\alpha \rightarrow \alpha_p$. При более высоких полях возможны также переходы $\alpha_p \rightarrow \beta$ и $\gamma \rightarrow \beta$. Известно, что в рассматриваемых кристаллизующихся полимерах в полях высокой напряженности возможен переход части сегментов аморфной фазы в кристалл [4, 23]. Все перечисленные обстоятельства будут создавать предпосылки для широкого распределения коэрцитивных полей, что и отмечено на рис. 6.

Поскольку неполярная α -модификация может давать вклад в переключение результирующей спонтанной поляризации по указанному механизму, можно попытаться найти этому экспериментальное подтверждение. Можно, например, оценить влияние температуры на отмеченное переключение. Из сравнения рис. 5 и 7 следует, что повышение температуры с 36 до 49°C качественно меняет кривую тока переключения. Вместо одного пика в последнем случае наблюдается уже

два. При более высокой температуре появляется еще максимум, характеризующийся более низким коэрцитивным полем. Известно, что при температуре, близкой к 50°C, в кристаллах α -фазы ПВДФ возникает подвижность, которую обозначают как α_c -подвижность [3]. Такая подвижность в рассматриваемом полимере для участка цепи в конформации $TGTG^-$ сопровождается изменением продольной составляющей дипольного момента на противоположное направление путем распространения конформационных дефектов вдоль c -оси кристаллов [24]. При приложении поля высокой напряженности на такую систему отмеченная подвижность может облегчать протекание полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \alpha_p$. Это и будет приводить к наблюдаемому на опыте появлению при более низких полях нового пика тока переключения.

Остатется еще одно обстоятельство, на которое следует обратить внимание. На вставке к рис. 5 видно, что спонтанная поляризация в рассматриваемых ЛБ-пленках ПВДФ оказывается более чем на порядок ниже, чем в их блочном состоянии [6]. Одна из причин этого может сводиться к тому, что формирующаяся на подложке пленка имеет более низкую плотность, чем в блочном состоянии. Толщина монослоя в 1 нм косвенно подтверждает такое соображение. Действительно, если бы цепи в образующихся монослоях располагались с такой же плотностью, как в обычном кристалле, например, β -фазы (при условии расположения оси b -решетки по нормали к пленке), то следовало ожидать значение тол-

щины 0.491 нм [3]. Более высокие межцепные расстояния снижают кооперативные эффекты в процессах переключения, что будет уменьшать остаточную поляризацию P_r . Другая причина пониженной спонтанной и остаточной поляризации должна быть связана с малой толщиной пленок [8]. Ранее на примере образцов сополимеров ВДФ с трифторэтиленом было установлено, что снижение их толщины всегда приводит к уменьшению P_r [25, 26]. Одновременно показано, что это сопровождается снижением как размеров кристаллов, так и степени кристалличности [26, 27]. Повышение доли аморфной фазы в блочных пленках при комнатных температурах всегда приводит к росту низкочастотных значений диэлектрической проницаемости, поскольку неупорядоченная фаза характеризуется более высокой ориентационной поляризацией. Однако, как показано в работах [25–27], уменьшение толщины образцов всегда сопровождается, наоборот, понижением отмеченной диэлектрической проницаемости. Более подробно данный вопрос рассматривался в работе [8]. Была высказана гипотеза о том, что характер динамики макромолекул в тонком слое, который находится в контакте с твердым телом (электродом), существенно меняется. Последний, обладая более высоким модулем, будет играть роль жесткой стенки по отношению к соседним с ней макромолекулам [8]. Стенка снижает конформационную энтропию макромолекул в поверхностных слоях, вследствие чего уменьшаются ориентационная поляризация и диэлектрическая проницаемость. Прямое экспериментальное подтверждение такой гипотезы получено в работе [27]. Для кристаллизующихся сегнетоэлектрических полимеров роль характера динамики по границам неупорядоченной фазы с кристаллом представляется очень важной [8]. Следует учитывать возможность присутствия соседних сегментов одной цепи в кристалле и прилегающей к ней аморфной фазе. Если движение в последней тормозится, то в электрическом поле из-за ковалентной связи указанных сегментов будет снижаться вероятность зарождения доменов нового направления. Это соответствует отмеченному нами понижению остаточной поляризации. Такая концепция дает объяснение и повышению коэрцитивного поля, что отмечено как в наших экспериментах, так и в других работах [25].

Выражаем глубокую признательность сотрудникам ОНПО “Пластполимер” (Санкт-Петербург) за предоставление образцов для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. by T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass. Glasgow; London: Blackie, 1987.
2. Ferroelectric Polymers - Chemistry, Physics and Applications / Ed. by H.S. Nalva. New York: Marcel Dekker, 1995.
3. Kochervinskii V.V. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 10. С. 936.
4. Kochervinskii V.V. // Crystallogr. Reports. Suppl. (Russia). 2006. V. 51. № 6. S. 88.
5. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 4. С. 383.
6. Кочервинский В.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 10. С. 904.
7. Блинов Л.И., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С. // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 3. С. 247.
8. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 3. С. 542.
9. Yudin S.G., Palto S.P., Khavrichev V.A., Mironenko S.V., Barnik M.I. // Thin Solid Films. 1992. V. 210–211. P. 46.
10. Кочервинский В.В., Локишин Б.В., Палто С.П., Андреев Г.Н., Блинов Л.М., Петухова Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1290.
11. Кочервинский В.В., Локишин Б.В., Палто С.П., Юдин С.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 245.
12. Lovinger A.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 793.
13. Lovinger A.J. // Polymer. 1981. V. 22. P. 412.
14. Weinhold S., Litt M.H., Lando J.B. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1178.
15. Servet B., Broussoux D., Micheron F., Bisaro R., Ren S., Merenda P. // Rev. Techn. Thomson-CSF. 1980. V. 12. P. 761.
16. Latour M., Abo Dorro N., Galigne J.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 345.
17. Bachmann M.A., Gordon W.L., Koenig J.L., Lando J.L. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 10. P. 6106.
18. Кочервинский В.В. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ИСПМ РАН, 2004.
19. Hsu C.C., Geil P.H. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. № 9. P. 2404.
20. Hsu C.C., Geil P.H. // Polym. Commun. 1986. V. 27. № 4. P. 105.
21. Гейвандов А.Р., Юдин С.Г., Фридкин В.М., Дюшарм С. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 1528.
22. Левшин Н.Л., Юдин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 11. С. 1981.
23. Кочервинский В.В. // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1407.
24. Miyamoto Y., Miyaji H., Asai K. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980. V. 18. P. 597.
25. Xu H. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. P. 2259.
26. Zhang Q.M., Xu H., Fang F., Cheng Z.-Y., Xia F. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. № 5. P. 2613.
27. Takahashi Y., Kitayama A., Furukawa T. // IEEE Trans. Diel. Electr. Insul. 2004. V. 11. № 4. P. 227.

УДК 541.64:539.199:535.5

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК МОЛЕКУЛ ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ¹

© 2010 г. А. Е. Грищенко, А. И. Кононов, Л. В. Наумова,
Б. А. Дрибинский, Н. А. Касьяненко

Санкт-Петербургский государственный университет.

Физический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 17.07.2008 г.

Принята в печать 25.02.2009 г.

Методом наклонного поляризованного луча обнаружена высокая степень планарного ориентационного порядка молекул ДНК в тонких пленках. Измерены коэффициенты поверхностного ДЛП пленок различной толщины. Определена толщина оптически анизотропных поверхностных слоев, которые характеризуются макроскопическими значениями, превышающими по толщине диаметр молекул ДНК на три порядка. Разность главных поляризуемостей мономерного звена ДНК, определенная для пленок, сопоставлена с аналогичной величиной, полученной для раствора методом ДЛП в потоке. Изучено влияние температуры на коэффициент ДЛП в пленках. Сравнением данных для нативной и денатурированной ДНК показано, что степень ориентационного порядка для односпиральной структуры меньше, чем для двойной спирали.

Молекула ДНК представляет интерес не только с точки зрения ее важнейшей роли в процессе функционирования в живых организмах, но и как уникальная структура, использование которой может выйти за рамки биологических, медицинских или фармакологических проблем. В последнее время нуклеиновые кислоты широко рассматриваются в качестве перспективных объектов нанотехнологий для создания чувствительных элементов биосенсоров и формирования различных пространственных наноконструкций [1–5]. Для достижения поставленных целей очевидна необходимость учета конформационных возможностей молекул нуклеиновых кислот. В частности, большой интерес представляют исследования, направленные на изучение способности ДНК образовывать упорядоченные структуры. Как правило, ориентированные структуры ДНК в пленках получают за счет внешнего воздействия [6–10]. Вместе с тем процессы самоорганизации биополимеров представляются не менее интересными. Очевидно, что подобно другим жесткоцепным полимерам [11–13] молекула ДНК должна обладать способностью к образованию планарно-

го ориентационного порядка на межфазных границах. Действительно, в ряде работ показано формирование упорядоченных структур ДНК в тонких пленках, полученных испарением раствора [14, 15]. Экспериментальных данных, однако, не достаточно, чтобы понять механизм и закономерности данного процесса. В настоящей работе методом наклонного поляризованного луча [11–13] исследована оптическая анизотропия ДНК в пленках в широком диапазоне толщины. Метод позволил оценить разность главных поляризуемостей мономерного звена ДНК в пленках. Эта величина, определенная для пленок, сравнивается с аналогичной величиной, полученной в растворе методом ДЛП в потоке. Для выяснения роли двуспиральной структуры ДНК в ориентационном упорядочении сравниваются пленки, сформированные из растворов как нативной, так и денатурированной ДНК. В то время как денатурация и ренатурация ДНК в растворе изучены достаточно подробно, аналогичные процессы в пленках практически не исследовались. В данной работе температурные зависимости коэффициента ДЛП пленок ДНК получены для нескольких циклов нагревания и охлаждения в пределах 20–150°С. Приведенные кривые указывают на заметную необратимость структурных изменений в пленках, происходящих при увеличении температуры.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008)” (РНП 2.1.1.4139).

E-mail: a.grishchenko@mail.ru (Грищенко Алексей Елисеевич); alexei.kononov@pobox.spbu.ru (Кононов Алексей Игоревич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образцы ДНК в нативном и денатурированном состояниях. Использовали ДНК тимуса теленка, предоставленную Д.Ю. Ландо (ИБХ НАН Республики Беларусь) с $M = 9 \times 10^6$. Молекулярную массу образца определяли по значению характеристической вязкости в водном растворе NaCl с концентрацией 0.15 моль/л $[\eta] = 51 \pm 3$ дл/г, которое было найдено экстраполяцией концентрационной зависимости приведенной вязкости $(\eta_r - 1)/c$ к $c = 0$, где c — концентрация ДНК. Относительную вязкость η_r растворов ДНК разной концентрации измеряли на низкоградиентном ротационном вискозиметре типа Зимма—Крозерса. По формуле $[\eta] = 6.9 \times 10^{-4} M^{0.7}$, справедливой для двуспиральной ДНК при $M = (2-130) \times 10^6$ [16], получили значение $M = 9 \times 10^6$. Экстраполяция данных по зависимости характеристической вязкости ДНК, выделенной из различных бактериофагов, от молекулярной массы [17] дает величину $M = 8 \times 10^6$.

Для приготовления пленок использовали растворы ДНК в бидистиллированной воде с концентрацией 0.2–0.8%, полученной по разнице поглощения при 270 и 290 нм разбавленных гидролизированных при 100°C растворов [18]. Нативность ДНК контролировали спектрофотометрически. Для исследуемого образца был определен коэффициент мольной экстинкции $\varepsilon_{260}(P) = 6600 \pm 200$ (л/моль)см⁻¹.

Пленки на стеклянных подложках готовили методом медленного испарения растворителя из водных растворов различной концентрации при комнатной температуре, что позволяло варьировать толщину пленок. Добавка соли заметно увеличивает светорассеяние в пленках, что приводит к деполяризации и соответственно затрудняет измерение эффекта ДЛП. Поэтому ни соль, ни буфер в растворы, из которых готовили пленки, не добавляли. Водные растворы ДНК с концентрацией 0.2–0.8% содержат собственные противоионы (Na⁺), содержание которых изменяется в диапазоне (6×10^{-3}) – (2.5×10^{-2}) моль/л соответственно. Величина рН растворов составляла 6.1 ± 0.1 . Толщину пленок рассчитывали по их весу и площади с использованием значения плотности ДНК $\rho = 1.7$ г/см³ [19]. Влажность в помещении составляла $70 \pm 5\%$. Для получения пленок на основе денатурированной ДНК ее растворы предварительно подвергали нагреванию в водяной бане (при 98°C) в течение 30 мин с последующим быстрым охлаждением путем погружения пробирок с раствором в воду со льдом. Степень денатурации ДНК контролировали спектрофотометрически. Гиперхромный эффект при используемой процедуре денатурации достигал $39 \pm 1\%$. При приготовлении пленок из растворов денатуриро-

ванной ДНК, которые могут содержать агрегаты, существенных неоднородностей не наблюдалось (контролируемая оптическая плотность пленки на кварцевом стекле свидетельствовала об отсутствии заметных неоднородностей в пределах 10%). Более того, визуальные измерения с использованием компенсатора Брейса, описанные ниже, указывали на заметное уменьшение светорассеяния на неоднородностях в пленках, полученных из растворов денатурированной ДНК.

Структуру поверхностных слоев пленок ДНК изучали методом наклонного поляризованного луча [11–13]. Определяли оптическую разность фаз δ , создаваемую полимерной пленкой, с помощью компенсатора Брейса. При небольших значениях δ и $\Delta\varphi$ справедливо выражение

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi, \quad (1)$$

где $\delta_0 = 0.076$, $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ — разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под определенным углом к оптической оси установки и при нормальном падении поляризованного луча на пленку. Оптические свойства молекулы ДНК в растворе исследовали методами динамического ДЛП и вискозиметрии с использованием титанового динамооптиметра с внутренним ротором и визуальной схемы регистрации [20–22]. Изучали градиентную зависимость величины ДЛП Δn растворов ДНК различных концентраций c . На основе этих измерений определяли оптический коэффициент сдвига $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ (η и η_0 — вязкость раствора и растворителя, g — градиент скорости потока). Анизотропию статистического сегмента находили по соотношению [20, 21]

$$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \Delta\alpha \quad (2)$$

Здесь n_s — показатель преломления растворителя, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, $\Delta\alpha$ — разность главных поляризуемостей статистического сегмента цепной молекулы. Для растворов ДНК это соотношение справедливо независимо от концентрации раствора [22]. Таким образом, измеряя величину $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$, можно определить $\Delta\alpha$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены зависимости угла поворота компенсатора $\Delta\varphi$ от угла падения i поляризованного луча на пленку для нескольких образцов различной толщины. Видно, что с увеличением угла падения разность фаз δ , пропорциональная $\Delta\varphi$ (при малых $\Delta\varphi$ (см. выражение (1)), возрастает. Наблюдаемый эффект обусловлен ориентацион-

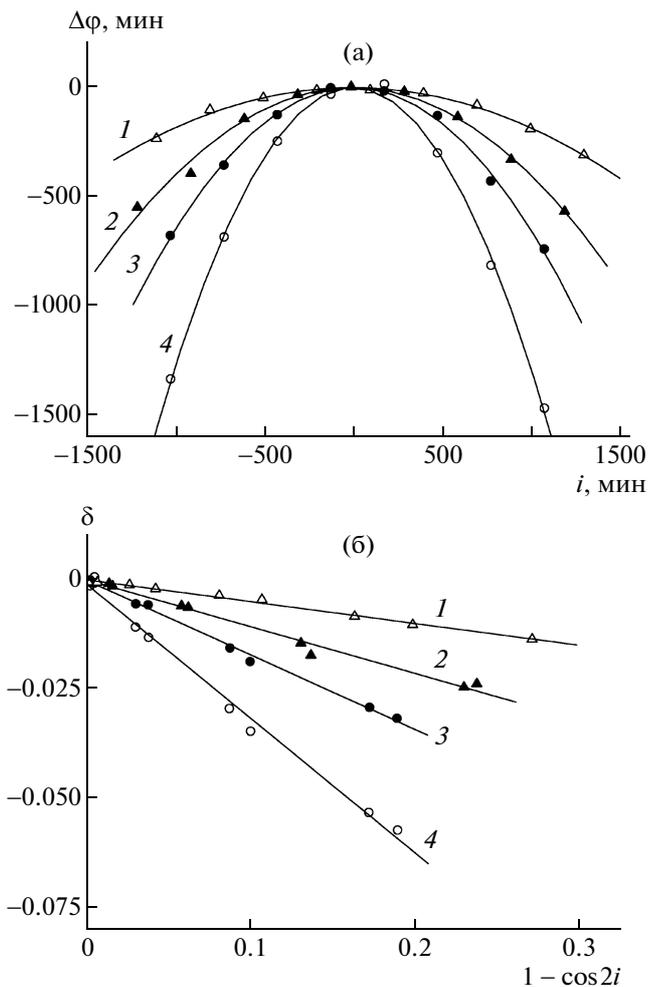


Рис. 1. Зависимости угла поворота компенсатора Δφ от угла падения поляризованного луча *i* (а) и δ от 1 - cos 2*i* (б) для пленок ДНК толщиной 1.4 (1), 5.4 (2), 8.9 (3) и 14.7 мкм (4).

ной упорядоченностью молекулярных цепей относительно поверхности. В качестве меры упорядоченности используется параметр ориентационного порядка, определяемый как [11–13]

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \vartheta - 1 \rangle, \quad (3)$$

где ϑ – угол между осью спирали молекул ДНК и нормалью к поверхности пленок. В том случае, когда анизотропные сегменты цепной молекулы ориентируются параллельно поверхности пленок ($\vartheta = 90^\circ$), величина $S = -0.5$. Если же они ориентированы перпендикулярно поверхности пленок ($\vartheta = 0^\circ$), то $S = 1$. Реально параметр ориентационного порядка принимает промежуточные значения в названных пределах.

В соответствии с теорией [13] зависимость δ от *i* имеет вид

$$\delta = B(1 - \cos 2i) \quad (4)$$

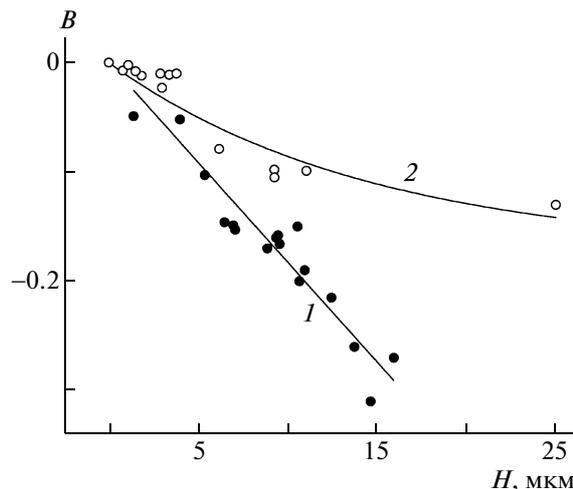


Рис. 2. Зависимость коэффициента поверхностного ДЛП *B* от толщины пленок ДНК *H*: 1 – пленки из растворов нативной ДНК, 2 – пленки из растворов денатурированной ДНК.

(*B* – коэффициент поверхностного двойного лучепреломления). На рис. 1б представлена экспериментальная зависимость δ от 1 - cos 2*i*. Она аппроксимируется линейной функцией, что в соответствии с формулой (4) позволяет определить коэффициент поверхностного ДЛП. Для образцов денатурированной ДНК зависимости Δφ от *i* и δ от 1 - cos 2*i* имеют аналогичный вид.

Экспериментальные зависимости величины *B* от толщины пленок *H* для нативной и денатурированной ДНК приведены на рис. 2. Ориентационный порядок молекулярных цепей вблизи поверхности убывает экспоненциально с увеличением расстояния *H* от поверхности подложки, что количественно выражается формулой [23]

$$S = S_0 e^{-H/H_0}, \quad (5)$$

где $S_0 = \lim S$ при $H \rightarrow 0$, H_0 – толщина оптически анизотропного поверхностного слоя, равная расстоянию от поверхности пленки, на котором $S = S_0/e$.

Зависимость коэффициента поверхностного ДЛП от *H* в общем случае имеет вид [23]

$$B = -\frac{\pi N_A \rho a_{\parallel} - a_{\perp}}{n^3 \lambda M_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_0 H_0 (1 - e^{-H/H_0}), \quad (6)$$

для тонких пленок ($H \ll H_0$) записывается как

$$B = -\frac{\pi N_A \rho a_{\parallel} - a_{\perp}}{n^3 \lambda M_0} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_0 H \quad (7)$$

Здесь плотность полимера $\rho = 1.7 \text{ г/см}^3$ [18], n – показатель преломления полимера ($n = 1.47$ [24]), N_A – число Авогадро, λ – длина волны света (550 нм), $a_{\parallel} - a_{\perp}$ – разность главных поляризуемо-

Таблица 1. Данные ДЛП в потоке для растворов ДНК

$C, \%$	$-\frac{\Delta n}{g} \times 10^{10}, \text{с}$	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \times 10^{10}, \text{см с/г}$
0.00804	12.5	23 ± 2
0.00693	9.5	22 ± 2
0.00578	7.6	23 ± 2
0.00461	6.2	23 ± 2
0.00361	4.3	22 ± 2

стей мономерного звена, M_0 — молекулярная масса мономерного звена (пары нуклеотидов, $M_0 = 660$).

В работе [25] было показано, что параметр ориентационного порядка S_0 цепных молекул вблизи поверхности пленок зависит от относительной длины статистического сегмента полимерной цепи $p = A/d$ (A — длина сегмента, d — толщина цепной молекулы). Эта зависимость имеет вид

$$S_0 = \frac{1-p}{2p} \quad (8)$$

Для жесткоцепных молекул ($p > 10$) $S_0 = -0.5$. Это означает, что сегменты цепной молекулы ориентируются параллельно поверхности пленок. Воспользовавшись для ДНК данным значением S_0 и отношением $B/H = -180 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, определенным из линейной аппроксимации зависимости $B(H)$, представленной на рис. 2 (кривая 1 для нативных образцов ДНК), можно найти разность главных поляризуемостей мономерного звена (параллельно и перпендикулярно оси спирали ДНК):

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = -(67 \pm 4) \times 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (9)$$

Сравним это значение, соответствующее молекулам ДНК в пленках, с аналогичной величиной, полученной из исследований растворов тех же образцов ДНК в воде методом динамического ДЛП. Экспериментальное значение оптического коэффициента сдвига $\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)}$ (табл. 1) позволяет определить величину сегментной оптической анизотропии молекулы ДНК $\Delta\alpha = -(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-21} \text{ см}^3$ (см. формулу (2)). В результате получаем

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = \frac{\Delta\alpha}{N} = -(110 \pm 10) \times 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (10)$$

Здесь $N = 300$ — число мономерных единиц в статическом сегменте молекулы ДНК [26–28]. Найденное значение хорошо согласуется с известными литературными данными [22, 28–30].

Сопоставление значений $a_{\parallel} - a_{\perp}$, полученных для пленки (9) и водного раствора (10), обнаруживает их качественное соответствие. То обстоятельство, что экспериментальная оценка абсолютного значения оптической анизотропии пары нуклеотидов в растворе превышает ее значение в блоке, может быть объяснено рядом причин. В частности, в пленках параметр ориентационного порядка сегментов ДНК относительно поверхности пленки может отличаться в меньшую сторону от используемого в наших расчетах предельного значения $S_0 = -0.5$. Кроме того, следует иметь в виду возможное различие вклада молекул связанной воды в экспериментальное значение анизотропии для раствора и пленок. Разность значений оптической анизотропии мономерного звена ДНК для раствора и пленок также может быть обусловлена изменением структуры ДНК, проявляющимся в переходе из В-формы в А-форму при вариации относительной влажности [31]. В растворе ДНК находится в В-форме, в которой плоскость оснований практически перпендикулярна оси спирали. При переходе ДНК в А-форму с уменьшением влажности в пленках происходит наклон плоскости оснований на угол $\sim 20^\circ$ по отношению к плоскости, перпендикулярной оси спирали [31]. Наличие А-формы (а точнее, ее сосуществования с В-формой) в пленках не вызывает сомнения при относительной влажности образца ниже 95% [32]. При влажности менее 73% ДНК полностью находится в А-форме. В нашем случае влажность в помещении составляла $70 \pm 5\%$. Никаких дополнительных мероприятий по поддержанию определенного значения влажности воздуха в месте расположения образца мы не проводили. Влажность образца дополнительно не определяли из-за чрезвычайно малого веса пленки.

Сравним оптические свойства пленок из нативной и денатурированной ДНК. Как видно из рис. 2, зависимости коэффициента поверхностного ДЛП B от толщины пленок H для нативной и денатурированной ДНК существенно отличаются. В соответствии с формулой (7) в области малой толщины пленок тангенс угла наклона B/H пропорционален величине $\frac{a_{\parallel} - a_{\perp}}{M_0} S_0$. Отношение B/H для денатурированной ДНК оказалось в 1.5 раза меньше, чем для нативной ДНК. Отсюда можно оценить отношение параметров ориентационного порядка S для нативной и денатурированной ДНК. Действительно, составим пропорцию

$$\left(\frac{a_{\parallel} - a_{\perp}}{M_0} S_0 \right)_n : \left(\frac{a_{\parallel} - a_{\perp}}{M_0} S_0 \right)_d = (B/H)_n : (B/H)_d, \quad (11)$$

где индексы “н” и “д” относятся к нативной и денатурированной ДНК соответственно. Используя

значения $a_{\parallel} - a_{\perp} = -(59 \pm 5) \times 10^{-25} \text{ см}^3$ для растворов денатурированной ДНК [19] и $a_{\parallel} - a_{\perp} = -(110 \pm 10) \times 10^{-25} \text{ см}^3$ (10) для растворов нативной ДНК и учитывая, что M_0 для денатурированной односпиральной структуры в 2 раза меньше, чем для нативной, получим соотношение параметров ориентационного порядка S_0 для нативной и денатурированной ДНК, равное 1.6. Очевидно, что меньшее значение параметра ориентационного порядка для односпиральной ДНК обусловлено существенным уменьшением жесткости при денатурации ДНК [19]. Полученные значения B/H и S_0 для нативной и денатурированной ДНК приведены в табл. 2. Там же показаны и соответствующие значения эффективной толщины оптически анизотропного оптического слоя H_0 . Величина H_0 для нативной ДНК больше, чем для денатурированной, что свидетельствует о более быстром нарушении ориентационного порядка с толщиной для односпирального полимера, имеющего меньшую жесткость. Полученные результаты хорошо согласуются с представлением о поведении жесткоцепных и гибкоцепных полимеров при образовании пленок [11, 12]. Обращает на себя внимание тот факт, что влияние поверхности на ориентационный порядок в пленках ДНК распространяется на значительное расстояние $\sim 0.0015 \text{ см}$, на три порядка превышающее диаметр молекулы ДНК.

Обратимся к анализу температурных зависимостей коэффициента поверхностного ДЛП пленок ДНК, который пропорционален параметру ориентационного порядка S_0 . Величина S_0 в свою очередь может понижаться при заметном уменьшении жесткости цепей (формула (8)), что имеет место при денатурации [19].

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента поверхностного ДЛП для двух пленок нативной ДНК разной толщины. Видно, что при нагревании образцов коэффициент поверхностного двойного лучепреломления уменьшается по абсолютной величине. После охлаждения образца до комнатной температуры оптическая анизотропия частично восстанавливается. Аналогичные эффекты наблюдаются и во втором, и третьем циклах нагревания и охлаждения пленок ДНК. В третьем цикле нагревания обнаруживается даже инверсия знака ДЛП. Обнаруженные эффекты свидетельствуют об изменении параметра ориентационного порядка S , а также оптической анизотропии мономерного звена ДНК. Разрывы водородных связей в уотсон-криковских парах оснований и частичная денатурация ДНК, безусловно, могут приводить к уменьшению ориентационного порядка S , что согласуется с результатами для пленок, полученных из растворов денатурированной ДНК (табл. 2). Ин-

Таблица 2. Ориентационные параметры пленок нативной и денатурированной ДНК

Состояние ДНК*	$B/H, \text{ см}^{-1}$	S_0	$H_0, \text{ см}$
Нативная	-180	-0.5	>0.0016
Денатурированная	-120	-0.3	0.0014

* Перед изготовлением пленок.

версия знака коэффициента B в третьих циклах нагревания и охлаждения пленок ДНК (рис. 3) указывает на существенные конформационные изменения, приводящие, возможно, к разрушению спиральной структуры, нарушению стэкинга (межплоскостного взаимодействия) оснований и их существенной дезориентации. Это влечет за

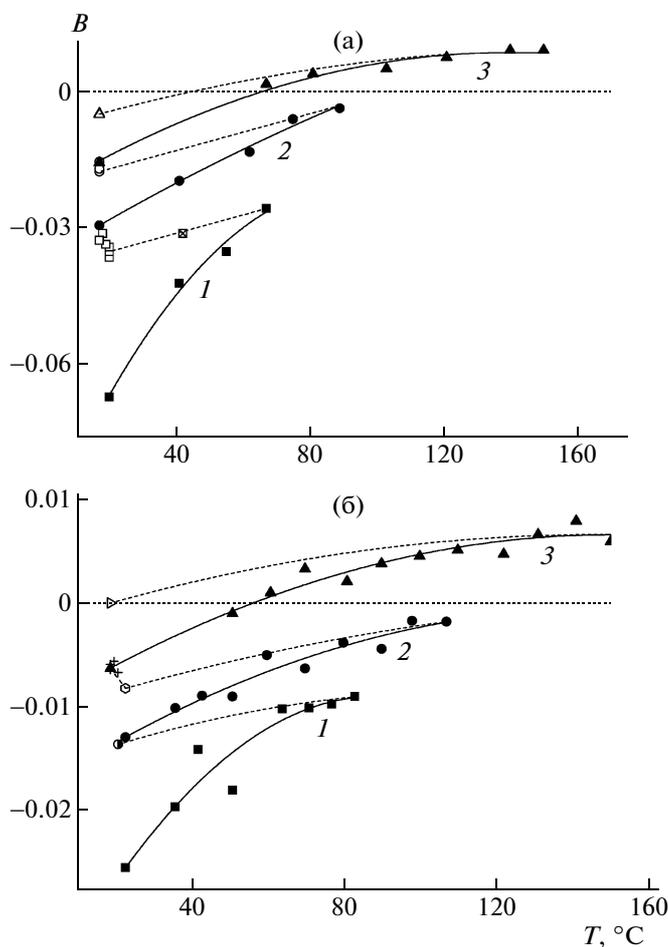


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента поверхностного ДЛП B для пленок, полученных из нативной ДНК. Сплошные кривые — измерения при нагревании со скоростью 1 град/мин, пунктир — измерения при последующем охлаждении. 1–3 — номера циклов нагревания–охлаждения. Толщина пленки 5 (а) и 1 мкм (б).

собой возможность изменения оптической анизотропии не только по величине, но и по знаку.

Таким образом, выполненные исследования показали, что наличие межфазной границы способствует образованию ориентированных структур из молекул ДНК в слоях, толщина которых на несколько порядков превышает толщину двойной спирали. Использованный в работе метод наклонного поляризованного луча позволил определить величину оптической анизотропии мономерного звена, которая хорошо согласуется со значением, найденным для ДНК в растворе методом динамического ДЛП. Полученные результаты позволяют заключить, что в пленке двуспиральная структура ДНК сохраняется. Результаты работы демонстрируют возможность использования метода наклонного поляризованного луча для определения сегментной оптической анизотропии макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gu J., Cai L., Tanaka S., Otuka Y., Tabata H., Kawai T. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 2816.
2. Скуридин С.Г., Евдокимов Ю.М. // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 468.
3. Кабанов А.В., Комаров В.М., Perez B. // Биофизика. 2005. Т. 50. № 3. С. 434.
4. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
5. Wang J. // Biosens. Bioelectron. 2006. V. 21. P. 1887.
6. Fritzsche H., Rupprecht A., Richter M. // Nucleic Acids Res. 1984. V. 12. P. 9165.
7. Bensimon A., Simon A., Chiffaudel V., Heslot F., Bensimon D. // Science. 1994. V. 265. P. 2096.
8. Yamada M., Kato K., Nomizu M., Sakairi N., Ohkawa K., Yamamoto H., Nishi N. // Chemistry. 2002. V. 8. P. 1407.
9. Morii G., Kido H., Suzuki S., Nimori H., Morii H. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. P. 2297.
10. André A., Fontaine-Vive F., Forsyth V.T., Möller H.M., Fischer T., Maret G., Gisler T. // Eur. Biophys. J. 2008. DOI 10.1007/s00249-008-0257-4.
11. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
12. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: СПбГУ, 1996.
13. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
14. Morii N., Kido G., Suzuki H., Morii H. // Biopolymers. 2005. V. 77. P. 163.
15. Грищенко А.Е., Цыбра М.А., Юмагузин Г.К. // Высокомолек. соед. 2003. Т. 45. № 7. С. 1104.
16. Eigner J., Doty P. // J. Mol. Biol. 1965. V. 12. P. 549.
17. Serdyuk I., Zaccai N., Zaccai J. Methods in Molecular Biophysics. Structure, Function, Dynamics. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2007.
18. Спиринов А.С. // Биохимия. 1958. Т. 23. С. 656.
19. Веселков А.Н., Морозкин В.А., Полякова И.Д., Шпунгин И.Л., Фрисман Э.В. // Молек. биология. 1976. Т. 10. № 5. С. 1050.
20. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
21. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
22. Фрисман Э.В., Касьяненко Н.А. // Молек. биология. 1990. Т. 24. С. 301.
23. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
24. Du Q., Vologodskaja M., Kuhn H., Frank-Kamenetskii M., Vologodskii A. // Biophys. J. 2005. V. 88. P. 4137.
25. Наумова Л.В., Грищенко А.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 11. С. 2056.
26. Шагина Л.В., Рихтер Д., Фрисман Э.В., Воробьев В.И. // Молек. биология. 1969. Т. 3. С. 221.
27. Фрисман Э.В., Воробьев В.И., Шагина Л.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 5. С. 884.
28. Hagerman P.J. // Biopolymers. 1981. V. 20. P. 1503.
29. Maret G., Weil G. // Biopolymers. 1983. V. 22. P. 2727.
30. Фрисман Э.В., Шагина Л.В., Воробьев В.И., Шапиро Г.В. // Биохимия. 1966. Т. 31. № 5. С. 1027.
31. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. М.: Мир, 1987.
32. Pilet J., Brahm J. // Nature New Biol. 1972. V. 236. P. 99.

УДК 541.64:532:135

РЕОЛОГИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ¹

© 2010 г. Г. Б. Васильев, В. В. Макарова, А. В. Ребров, А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин

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

Поступила в редакцию 02.02.2009 г.

Принята в печать 11.03.2009 г.

Систематически исследованы реологические свойства нанокомпозитов с анизотропной матрицей. В качестве матрицы использован 60%-ный раствор гидроксипропилцеллюлозы в ПЭГ, который в соответствии с фазовой диаграммой проявляет по температурной шкале переход из ЖК- в изотропное состояние. Раствор наполнен наночастицами Na-монтмориллонита (1.0–7.5%). Реологические характеристики растворов измеряли при однородном сдвиговом течении, в условиях периодических (гармонических) колебаний с разной амплитудой, одноосном растяжении при постоянном градиенте скорости. Опыты проводили при различной температуре, сопоставляя свойства системы с фазовым состоянием матрицы. В изотропном состоянии раствор ведет себя как неньютоновская жидкость, и ее вязкость существенно зависит от содержания наполнителя. При этом вязкоупругие свойства материала описываются моделью с одним характерным временем релаксации. Отмечено аномальное поведение модуля упругости в области низких частот. При переходе матрицы в ЖК-состояние появляется резко выраженный предел текучести, а сдвиговая вязкость сильно увеличивается при повышении содержания ЖК-фазы. Описанные эффекты обсуждены, исходя из представления о существовании в системе конкурирующих структур двух типов, одна из которых образована ЖК-доменами раствора, а вторая нанонаполнителем, также способным формировать упорядоченные структуры. Деформирование, особенно продольное течение, способствует самоорганизации системы.

ВВЕДЕНИЕ

Реологические свойства ЖК-систем и полимеров, наполненных наноразмерными частицами, имеют свои специфические особенности и являются предметом изучения в многочисленных публикациях. Так, к основным особенностям ЖК-растворов и расплавов полимеров относят существование предела текучести в области низких напряжений сдвига [1], анизотропию вязкости [2] и вязкоупругости [3], падение вязкости при смешении ЖК-систем с обычными термопластами [4]. Характерное свойство композиций, содержащих наночастицы, — структурирование прекурсоров в области низких концентраций наполнителя [5, 6]. Кроме того, введение наночастиц улучшает механические свойства материала (нанокомпозита), который может быть изготовлен в виде пластиков [7, 8], волокон и пленок [9], а также влияет на его теплостойкость и термостойкость [10], снижает способность к возгоранию [11] и газопроницае-

мость [12]. В общем случае можно говорить о конструкционных многофункциональных материалах, получаемых на основе крупнотоннажных полимеров, модифицированных наноразмерным наполнителем.

Реологические свойства полимерных композиций, наполненных наночастицами, решающим образом зависят, с одной стороны, от морфологии этих частиц (которые могут быть агрегированными, интеркалированными, эксфолированными), а с другой, — от характера их взаимодействия с полимером. Оба фактора нельзя рассматривать как независимые, поскольку морфология частиц в сильной степени влияет на доступность функциональных групп, взаимодействующих с макромолекулами матрицы [13].

Интересными в этом отношении объектами исследований являются системы, в которых ЖК-матрица используется совместно с наночастицами Na-монтмориллонита (ММТ). В данном случае особенности поведения ЖК-систем сочетаются с возникновением в них структуры, образованной наполнителем.

В литературе описаны результаты исследований композиционных материалов, содержащих наночастицы, в частности обсуждались особен-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и The Netherlands Organisation for Scientific Research (код проекта 06-03-89403), а также Фонда содействия отечественной науке.

E-mail: vgb@ips.ac.ru (Васильев Глеб Борисович).

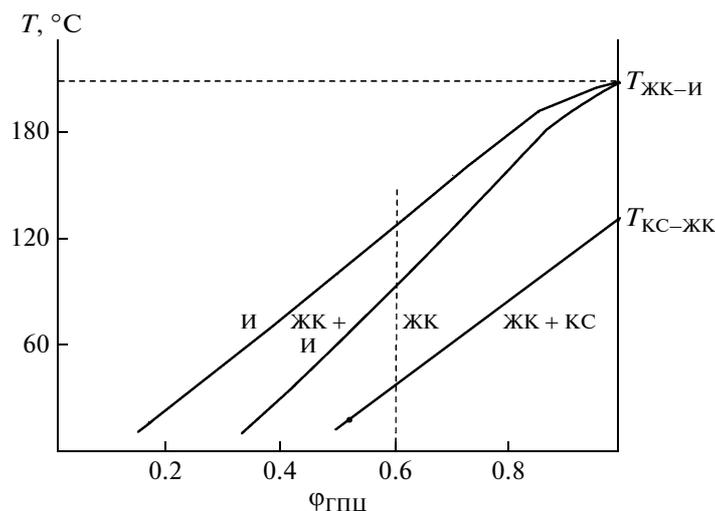


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ГПЦ–ПЭГ.

ности реологических свойств композитов на основе ПЭВП [11], ПП [14], ПА-6 [15], ПС [16] и некоторых других полимеров, модифицированных различными алюмосиликатами. Однако абсолютное большинство известных работ было выполнено классическими методами реологии при стационарном или осциллирующем сдвиговом течении. Значительно более редки работы, в которых исследовали одноосное растяжение таких систем [16–18].

В связи с изложенным выше в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- провести исследование реологических свойств систем с ЖК-матрицей и ММТ, используемым в виде частиц наноразмеров;

- сопоставить реологическое поведение этих систем в различных областях фазовой диаграммы, т.е. при переходе от упорядоченного к изотропному состоянию матрицы;

- использовать комплекс реологических методов, т.е. рассмотреть реологию указанных выше систем как при непрерывном, так и при осциллиционном сдвиговом деформировании в линейной и нелинейной областях, а также в условиях продольного течения;

- дополнить данные реологических исследований результатами прямых структурных наблюдений за состоянием исследованных систем.

Такое исследование должно было пролить свет на основные особенности реологического поведения упорядоченных матриц с наноразмерным наполнителем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве полимерной матрицы использовали раствор гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в ПЭГ с соотношением компонентов 60 : 40.

ГПЦ – торговая марка Klucel EF производства фирмы “Aqualon”, $M_w = 8 \times 10^4$. ПЭГ производства фирмы “Spectrum Co” – олигомер с ММ, равной 400.

Для правильного понимания результатов реологических исследований необходимо обратиться к анализу фазовой диаграммы этой системы, впервые полученной в работе [19] (рис. 1).

Области фазового состояния, разделенные сплошными линиями, имеют следующий физический смысл. Область И отвечает изотропному состоянию растворов. В области ЖК система находится в полностью ЖК-состоянии. Между этими областями лежит промежуточная зона, в которой сосуществуют изотропная и ЖК-фазы. Наконец, самая правая часть диаграммы соответствует состоянию системы, в которой сосуществуют ЖК-фаза и кристаллосольват (КС). Выбор раствора 60%-ной концентрации был обусловлен его достаточно высокой вязкостью, пригодной для проведения экспериментов по одноосному растяжению, и возможностью исследования данного раствора в различных фазовых состояниях, достигаемой только изменением температуры.

Наполнителем служил немодифицированный ММТ торговой марки Cloisite Na⁺, полученный от компании “Southern Clay Products”.

Композиты готовили по двустадийному методу. На первой стадии заданное количество ММТ в форме пудры вводили в жидкий ПЭГ и перемешивали компоненты в течение 8 ч при комнатной температуре. На второй стадии полученную та-

ким образом суспензию ММТ в ПЭГ смешивали с порошком предварительно высушенной в течение 24 ч при 80°C ГПЦ сначала вручную, а затем окончательное смешение осуществляли в роторном смесителе “НААКЕ Polydrive” (фирмы “ThermoHaake”, Германия) при 120°C (скорость вращения роторов 30 об/мин) в течение 15 мин.

Готовили композиты с содержанием ММТ 1.0, 2.5, 5.0 и 7.5 мас. %. В дальнейшем эти образцы будут обозначаться соответственно как ГПЦ/ПЭГ + 1ММТ, ГПЦ/ПЭГ + 2.5ММТ, ГПЦ/ПЭГ + 5ММТ и ГПЦ/ПЭГ + 7.5ММТ.

Методы исследования

Структурные методы. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на установке на базе 12-кВт генератора с вращающимся медным анодом “RU-200 Rotaflex” (фирмы “Rigaku”, Япония) в режиме на пропускание (40 кВ, 140 мА), CuK_{α} -излучение, длина волны $\lambda = 0.1542$ нм. Для получения двумерных картин дифракции в больших углах применяли двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор GADDS (фирмы “Bruker AXS”, Германия) с плоским графитовым монохроматором, установленным на первичном пучке. Диаметр коллиматора 0.5 мм.

Фазовое поведение систем изучали с помощью поляризационного микроскопа “Voetius” (производства ГДР), снабженного нагревательным столиком. Скорость сканирования по температуре составляла 4 град/мин.

Реологические методы. Для исследования реологических свойств материалов использовали три различных метода.

1. Метод капиллярной вискозиметрии был выбран для измерения вязкости в области высоких (>3 кПа) напряжений сдвига, которое проводили на микровискозиметре МВ-3М [20] со стандартными способами обработки результатов [21]. Использовали капилляры с отношением длины к диаметру канала 20 и 30.

2. Метод ротационной реометрии позволил получить зависимости вязкости от напряжения сдвига в диапазоне напряжений 50–5000 Па, а также частотные зависимости компонентов комплексного динамического модуля при периодическом деформировании в области частот 0.02–60.0 Гц и амплитуд деформации 0.01–2.0. Эксперименты выполняли на ротационном реометре “RheoStress 600” (фирмы “ThermoHaake”, Германия) с рабочим узлом конус–плоскость, диаметром конуса 20 мм и углом между конической и плоской поверхностями 1°.

3. Метод одноосного растяжения, реализованный с использованием прибора ВРПС [22], использовали для исследования изменений эффек-

тивной продольной вязкости в зависимости от условий деформирования. Эксперименты проводили в условиях постоянного градиента скорости, в диапазоне 0.002–0.2 с⁻¹. Образцы имели гантелеобразную форму. Их получали формованием в лабораторной пресс-форме при давлении ~15 кПа и температуре ~125°C. Длина и диаметр рабочего участка образцов, который деформировался в процессе растяжения, составляли 30 ± 2 и 5 ± 0.1 мм соответственно. Измерения при каждой скорости деформации выполняли на трех–четыре образцах. Представленные ниже результаты являются усредненными величинами. Перед проведением экспериментов все образцы отжигали при 25°C в течение не менее 24 ч.

Измерения проводили в широком диапазоне температур, выбор которых, как уже указывалось ранее, диктовался фазовым состоянием исследуемых систем (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура исследуемых систем

Контрольные поляризационно-оптические исследования показали, что введение нанонаполнителя не влияет на положение температур фазовых переходов (в пределах $\pm 3^\circ\text{C}$), поэтому фазовая диаграмма, представленная на рис. 1, справедлива также и для композитов.

О характере фазового состояния систем в исследованном диапазоне температур свидетельствуют следующие цифры:

Температура, °C	71–85	95	101	118	134–174
ЖК-фаза, %	100	90	75	25	0
Изотропная фаза, %	0	10	25	75	100

Картина плавления ЖК-фазы, наблюдаемая в скрещенных поляроидах, типична для систем с холестерической структурой. ЖК-раствор обладал характерным свечением оранжево-бурой окраски. С увеличением температуры при переходе в двухфазную область, где наряду с ЖК сосуществует изотропная фаза, окраска постепенно темнела. При полной изотропизации раствора поле зрения становилось полностью черным. Изотропизация протекает в широком интервале температур довольно медленно. Для матрицы ГПЦ/ПЭГ (60 : 40) этот интервал составляет от ~91 до ~127°C.

Дифрактограммы чистого ММТ и суспензий нанонаполнителя в ПЭГ представлены на рис. 2.

На дифрактограмме ММТ четко выражен базальный рефлекс при $2\theta = 7.59^\circ$, который, согласно уравнению Брэгга, отвечает межплоскостному расстоянию $d_{001} = 11.7 \text{ \AA}$. Для суспен-

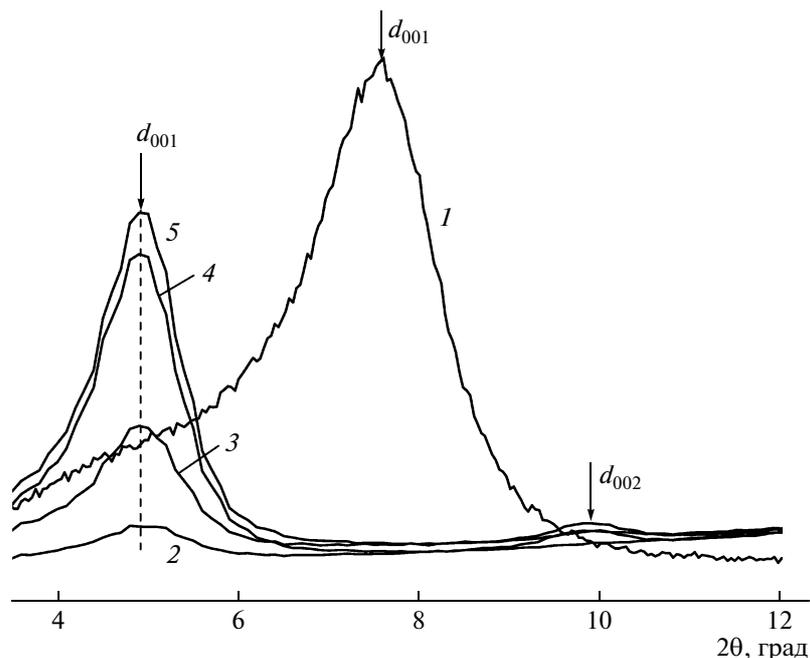


Рис. 2. Дифрактограммы ММТ (1) и суспензий ММТ в ПЭГ, использованных для получения композитов, содержащих 1.0 (2), 2.5 (3), 5.0 (4) и 7.5% ММТ (5).

зий всех составов наблюдается рефлекс в области $2\theta = 4.95^\circ$, интенсивность которого закономерно снижается по мере уменьшения содержания ММТ в суспензии. Этому пику отвечает межплоскостное расстояние, равное 17.7 \AA . Полученная величина совпадает со значением d_{001} , приводимым в работе [23] для композитов высокомолекулярного ПЭГ ($M_w = 10^5$) и немодифицированного Li-монтмориллонита, полученных как растворным методом, так и смешением в расплаве. Увеличение межплоскостного расстояния на 6.0 \AA свидетельствует о том, что при смешении ММТ с низкомолекулярным ПЭГ макромолекулы последнего диффундируют в межплоскостное пространство ММТ, т.е. происходит интеркаляция.

На рис. 3 сопоставлены дифрактограммы матрицы ГПЦ/ПЭГ, конечного нанокомпозита ГПЦ/ПЭГ + 7.5ММТ и суспензии, использованной для его получения. Как видно, рефлекс d_{001} , характерный для суспензий, остается неизменным ($2\theta = 4.95^\circ$). Это свидетельствует о том, что смешение суспензии с ГПЦ не приводит к дальнейшему увеличению межплоскостного расстояния ММТ, т.е. более глубокая интеркаляция не происходит, и макромолекулы ГПЦ не диффундируют в межслоевое пространство наполнителя.

Данные РСА не позволяют судить о точных размерах частиц наполнителя, поэтому трактовка результатов может проводиться только на наноразмерном уровне.

Реологические свойства нанокомпозитов

Непрерывное сдвиговое деформирование. Зависимости вязкости от напряжения сдвига в условиях, когда матрица находится в изотропном состоянии, представлены на рис. 4а.

Полученные результаты позволяют отметить следующие характерные особенности поведения исследованных систем. Во-первых, данные ротационной и капиллярной вискозиметрии накладываются друг на друга, образуя единые кривые. Это указывает на истинный характер полученных кривых течения с точки зрения представления вязкостных свойств исследованных систем в изотропном состоянии.

Во-вторых, полученные кривые течения характерны для любых наполненных систем [24], т.е. отсутствует четко выраженная область ньютоновского течения при низких напряжениях сдвига и происходит резкое снижение (“аномалия”) вязкости в области сравнительно высоких напряжений сдвига. Особенностью здесь является отсутствие области ньютоновского течения для изотропной матрицы. Однако кривые течения такого рода известны для растворов жесткоцепных полимеров (в частности, производных целлюлозы), для которых также трудно достижима область ньютоновского течения (см., например работу [25]). Таким образом, исследуемые нанокомпозиты с изотропной матрицей представляют собой вязкопластичные среды.

В-третьих, присутствие наполнителя заметно сказывается на вязкостных свойствах системы.

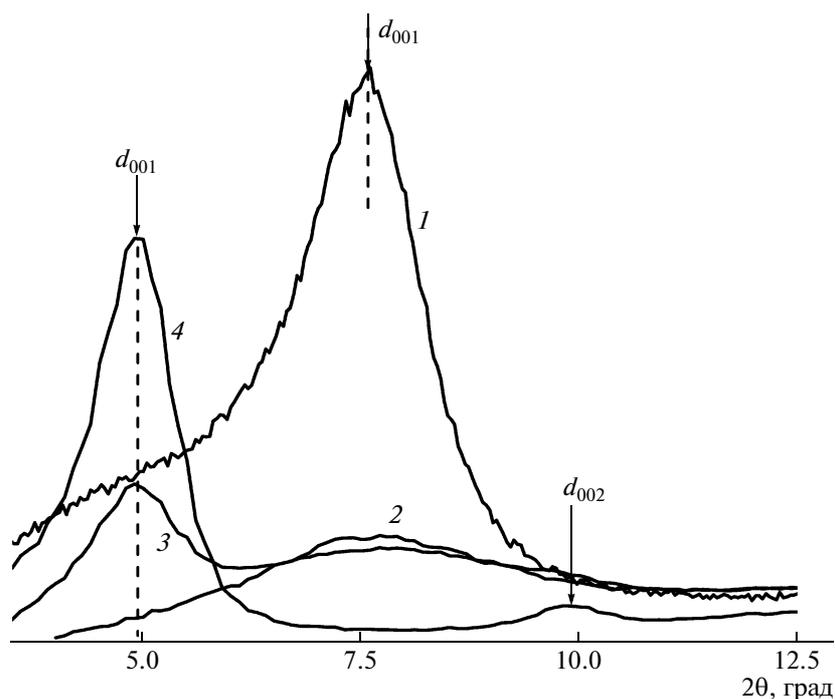


Рис. 3. Дифрактограммы ММТ (1), матрицы ГПЦ/ПЭГ (2), нанокompозита ГПЦ/ПЭГ + 7.5ММТ (3) и суспензии ММТ в ПЭГ, использованной для его получения (4).

Так, при содержании наполнителя 7.5% эффективная вязкость возрастает (в области низких — до 3 кПа — напряжений сдвига) в 2.5 раза. Заметим, что такое содержание твердых частиц в жидкости, согласно классическим представлениям о вязкостных свойствах разбавленных суспензий (формула Эйнштейна), должно было бы приводить к увеличению вязкости не более, чем на 20%. Поэтому наблюдаемый значительный рост вязкости косвенно свидетельствует о том, что частицы наполнителя не являются сферическими. По-видимому, здесь непосредственно сказывается особенность частиц нанонаполнителя как структурирующего агента, т.е. огромная удельная поверхность частиц приводит к изменению условий течений обтекающей их матрицы. Ситуация несколько изменяется в области высоких напряжений (скоростей) сдвига. Структура, образуемая наполнителем, разрушается, а частички наполнителя ориентируются в направлении потока. В силу их анизометричности они практически не создают дополнительного гидродинамического сопротивления потоку, и кривые течения сближаются до почти полного их совпадения.

Картина проявления вязкостных свойств существенно изменяется при понижении температуры и переходе матрицы в анизотропное состояние. При 101°C, согласно рис. 1, смесь ГПЦ/ПЭГ образует гетерофазную систему жидкий кристалл—изотропная фаза. Кривые течения для этого случая представлены на рис. 4б.

Прежде всего следует отметить резкий рост вязкости всех исследованных систем. Кроме того, во всем диапазоне напряжений отчетливо видна довольно резко выраженная аномалия вязкости, которая отражает параллельное протекание двух процессов — ориентацию доменов ЖК-фазы в сдвиговом поле и, как и в предыдущем случае, разрушение сетки флуктуационных связей макромолекул в изотропной фазе. Неньютоновское поведение характерно для реологии анизотропных систем [26]. Аномалия вязкости в данном случае обусловлена тем, что домены ЖК-фазы играют роль наполнителя в матрице ГПЦ/ПЭГ, т.е. между изотропной и ЖК-фазами существует ненулевое межфазное натяжение, так что мы имеем дело с аналогом наполненной жидкости.

При введении нанонаполнителя качественных изменений в реологическом поведении материала не происходит. Тогда рассматриваемая система может трактоваться как среда с двумя наполнителями, и для каждого из них характерен очень малый размер частиц. Возможно, следует лишь обратить внимание на некоторое различие в поведении наполненных систем в области высоких напряжений сдвига, поскольку здесь не происходит слияния кривых течения. Видимо, домены ЖК-фазы, размер которых такого же порядка, но в трех измерениях, что и частиц наполнителя в одном, затрудняют ориентацию последнего в потоке.

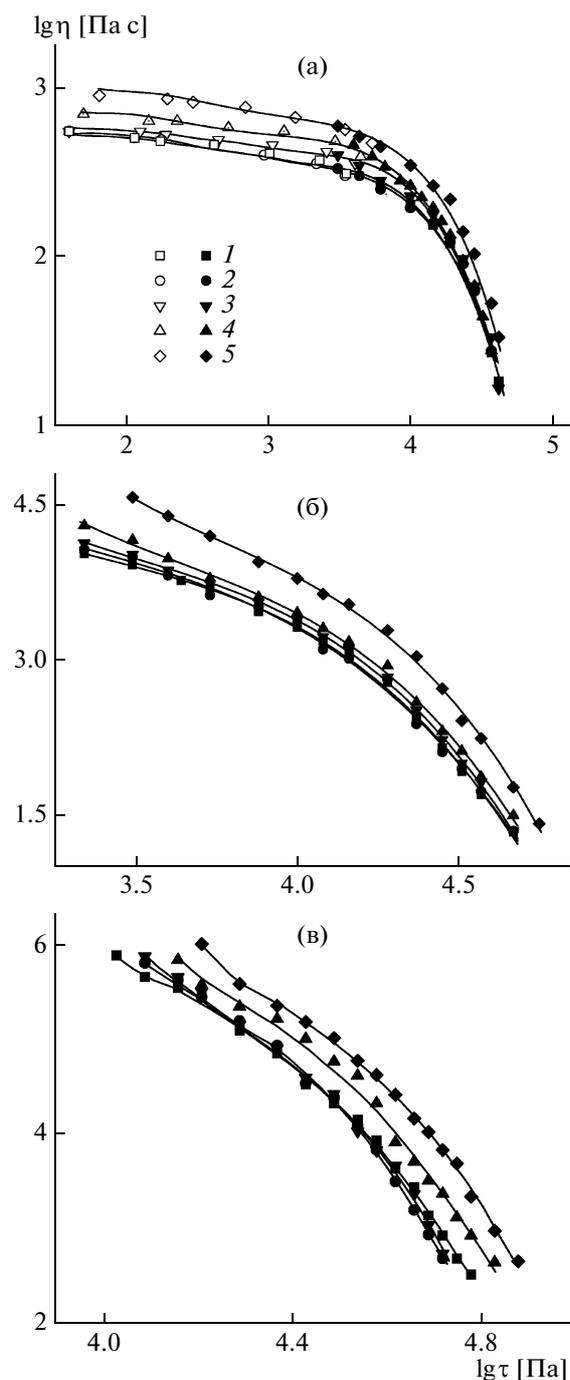


Рис. 4. Кривые течения матрицы (1) и нанокомпозитов, содержащих 1.0 (2), 2.5 (3), 5.0 (4) и 7.5% ММТ (5) при 134 (а), 101 (б) и 71°С (в). Светлые точки – данные ротационной вискозиметрии, темные – капиллярной.

Несколько более сильное изменение свойств исследованных систем прослеживается при дальнейшем снижении температуры, исчезновении изотропной фазы и переходе матрицы в полностью анизотропное состояние. Кривые течения, соответствующие такому состоянию матрицы,

представлены на рис. 4в. В целом они подобны рис. 4б.

Переход матрицы в ЖК-состояние приводит к росту вязкости более, чем на два десятичных порядка по сравнению с изотропным раствором (рис. 4а). Но еще более характерно появление отчетливо выраженного предела текучести, чему соответствует перегиб на кривых течения в области низких напряжений сдвига (рис. 4в), отсутствующий на аналогичных зависимостях, представленных на рис. 4а и 4б.

Следует заметить, что расчет “вязкости” ЖК-систем по стандартным методам обработки данных капиллярной вискозиметрии и сопоставлений полученных значений с результатами измерений вязкости изотропных систем носит в определенной степени условный характер, поскольку вязкость ЖК-систем анизотропна [2]. В результате стандартной обработки данных капиллярной вискозиметрии можно получить лишь некоторое эффективное значение сопротивления деформированию в использованной геометрии течения.

Введение в ЖК-матрицу нанодисперсных частиц наполнителя в еще большей степени способствует структурированию системы и росту как эффективной вязкости, так и предела текучести. Для систем такого рода также свойственно очень резкое проявление аномалии вязкости во всем диапазоне напряжений. Если для изотропной матрицы при увеличении напряжения в 10 раз (с 10^4 до 10^5 Па) эффективная вязкость снижалась также в ~ 10 раз, то в случае анизотропной матрицы аналогичный рост напряжения приводил к снижению эффективной вязкости на ~ 4 порядка, т.е. в 10 000 раз.

Количественной характеристикой прочности структуры, образующейся в композиции в силу тех или иных причин, является величина предела текучести τ_y . Следует, однако, заметить, что само определение предела текучести неоднозначно, и его величина зависит от использованной методики расчета [27, 28, стр. 188, 189]. Поэтому при сравнении различных систем необходимо применять единообразную методику расчета предела текучести. В настоящей работе значения τ_y определяли с помощью стандартного уравнения Кэссона [28, стр. 186], используя три последние (отвечающие минимальным напряжениям) экспериментальные точки на кривой течения. Уравнение Кэссона записывается следующим образом:

$$\tau^{0.5} = \tau_y^{0.5} + \alpha \dot{\gamma}^{0.5}, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, α – эмпирическая постоянная.

Таким образом, значение предела текучести находится экстраполяцией экспериментальных точек по уравнению (1) к $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

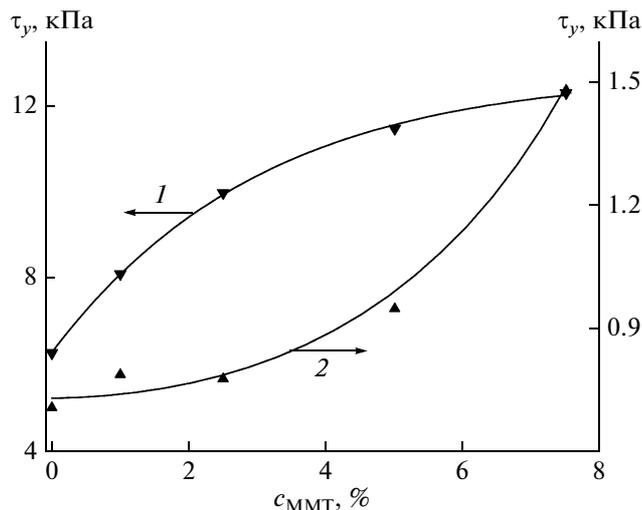


Рис. 5. Зависимость предела текучести от содержания нанонаполнителя в ЖК- (1) и двухфазном (2) состояниях системы.

На рис. 5 представлены зависимости предела текучести от содержания ММТ для двух температур, соответствующих разному фазовому состоянию исследованных систем.

Для ненаполненной матрицы за твердообразное поведение (прочность) системы ответственна ЖК-фаза. Такое поведение обусловлено наличием доменной структуры в ЖК-матрице. Как видно, при 101°C (для двухфазной системы, когда концентрация ЖК-фазы составляет 75%) $\tau_y \approx 0.8$ кПа, в то время как при 71°C (для 100%-ной ЖК-фазы) τ_y возрастает почти на порядок – до ~6 кПа. Добавление ММТ создает дополнительную структуру, которая обладает своей прочностью. При этом рост τ_y в обоих случаях происходит в ~2 раза, хотя характер зависимости τ_y от содержания ММТ различен: в ЖК-фазе уже очень небольшие количества ММТ, встраиваясь в структуру матрицы, приводят к значительному росту прочности. Подобное поведение было описано и для других систем с наполнителем, частицы которого имеют наноразмеры [29]. В то же время для формирования структуры собственно наполнителя в изотропной матрице необходимы большие количества наночастиц, причем весьма резкий рост предела текучести в зависимости от концентрации наполнителя характерен для любых композиционных материалов (см., например, работы [24, 30]).

Фазовые превращения, вызванные изменением температуры, чрезвычайно сильно сказываются на реологических свойствах исследуемых композиций. Этот эффект проявляется особенно ярко, если сопоставить кривые течения системы фиксированного состава при температурах, отвечающих разному фазовому состоянию (рис. 6).

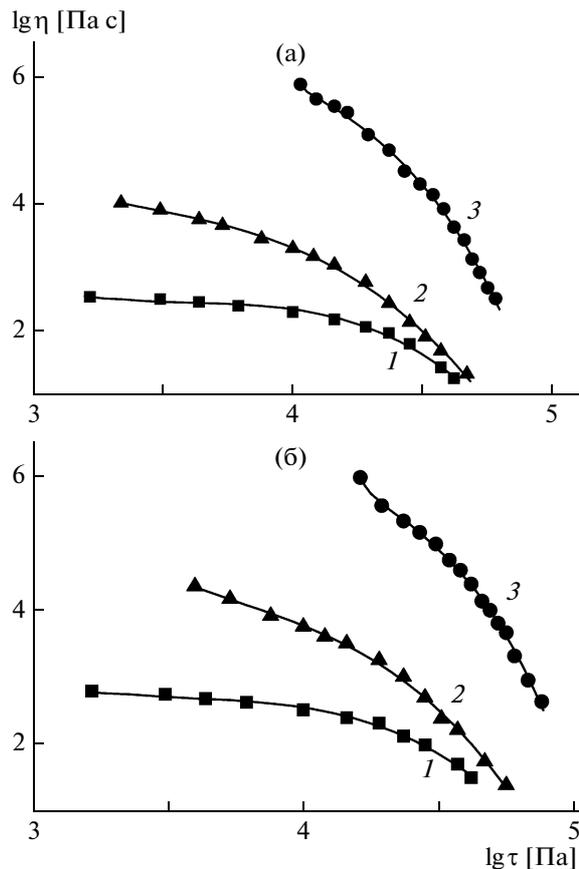


Рис. 6. Кривые течения матрицы ГПЦ/ПЭГ (а) и нанокомпозита ГПЦ/ПЭГ + 7.5ММТ (б) в различных фазовых состояниях – изотропном (1), двухфазном (2) и ЖК (3) при 134, 101 и 71°C соответственно.

При понижении температуры от 134 до 71°C, т.е. при переходе от изотропного к ЖК-состоянию, вязкость (при одном и том же напряжении ~40 кПа) возрастает более, чем на два порядка. Хотя в литературе встречаются примеры подобного реологического отклика анизотропных полимерных систем на фазовые переходы (например, для высокоструктурированных ЖК-смектиков [31] или мезофазного поли-бис-трифторэтоксифосфазена [32]), такое поведение не характерно для ЖК-нематиков, образующих легко ориентирующуюся в сдвиговом поле изотропную фазу, следствием чего является снижение вязкости при переходе от изотропного к ЖК-состоянию.

В нашем случае в качестве причины аномального реологического поведения, предположительно, могут рассматриваться постепенное разрушение и реорганизация при повышении температуры сетки водородных связей, образованной концевыми гидроксильными группами молекул ПЭГ и гидроксипропильными группами макромолекул ГПЦ. Возможность формирования по-

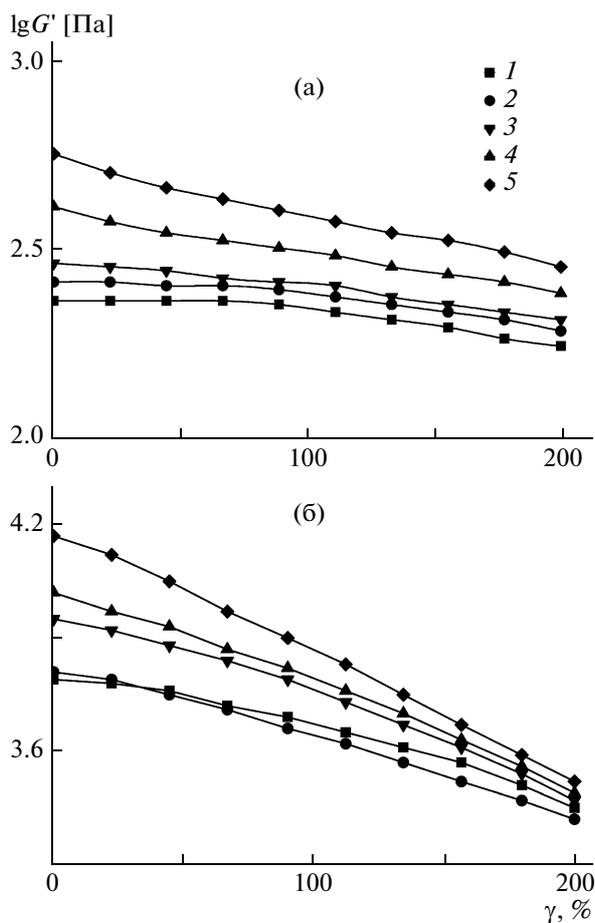


Рис. 7. Амплитудные зависимости модуля упругости при 134 (а) и 101°С (б) для матрицы (1) и нанокомпозитов с содержанием ММТ 1.0 (2), 2.5 (3), 5.0 (4) и 7.5% (5). Частота 1 Гц.

добной сетки была рассмотрена в работе [33], причем поскольку молекулы ПЭГ имеют две концевые гидроксильные группы, разделенные достаточно длинной и гибкой основной цепью, они способны образовывать как внутри-, так и межмолекулярные межмолекулярные сшивки.

Из рис. 6 становятся совершенно очевидными два следующих факта. Во-первых, фазовое состояние систем в очень сильной степени влияет на их вязкостные свойства. И, во-вторых, определяющую роль при этом играет поведение матрицы, а наполнитель не оказывает существенного влияния на свойства системы, способствуя лишь некоторому росту ее вязкости.

Вязкоупругость композиций. Исследование вязкоупругих свойств матрицы и композитов на ее основе проводили в режиме периодического деформирования с различными частотами и при разных амплитудах деформации. Область исследованных температур 71–174°С. При этом, как и в предыдущем случае, особое внимание обраша-

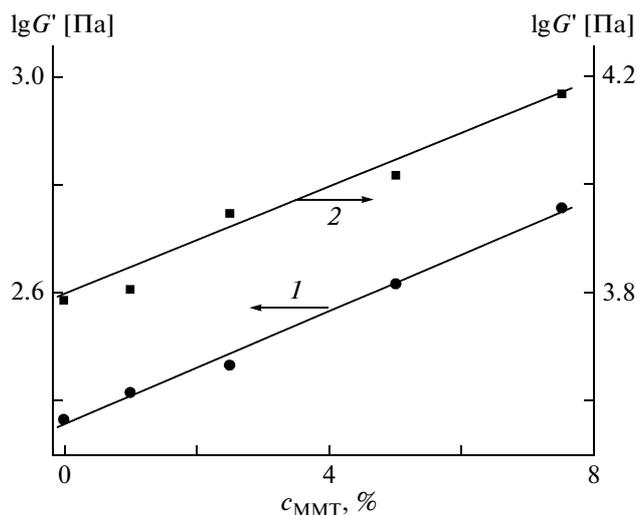


Рис. 8. Концентрационные зависимости модуля упругости при частоте 1 Гц и $\gamma = 1\%$ для композитов с изотропной (1) и двухфазной (2) матрицей.

ли на роль фазового состояния системы в проявлении ее реологических свойств.

Прежде всего следует рассмотреть вопрос об амплитудной зависимости компонент динамического модуля, которая имеет методическое значение (для определения предельных, “линейных” величин) и показывает деформационную устойчивость структуры исследуемых систем.

Амплитудные зависимости модуля упругости G' как наиболее чувствительного к структурным изменениям в вязкоупругих системах для изотропного и двухфазного состояния матрицы представлены на рис. 7. На рисунке видна существенная разница во влиянии деформирования на свойства материала в зависимости от фазового состояния системы. В изотропном состоянии матрица и композиты с малым содержанием наполнителя (до 5%) демонстрируют высокую стабильность по отношению к деформированию, так что довольно широкую область амплитуд деформации (до $\sim 70\%$) можно рассматривать как линейную и надежно определять отвечающий ей модуль упругости. Появление в системе ЖК-фазы приводит к резко выраженным нелинейным эффектам (рис. 7б). Фактически нелинейность проявляется уже при самых малых деформациях и выражена весьма резко.

Нанонаполнитель играет в рассматриваемой ситуации второстепенную роль. Его введение не изменяет качественной картины поведения исследуемой матрицы, но абсолютные значения модуля упругости увеличиваются с повышением содержания ММТ. Это иллюстрирует рис. 8, на котором приведены концентрационные зависимости G' при амплитуде деформации 1%, т.е. в области, которую можно считать линейной. Как

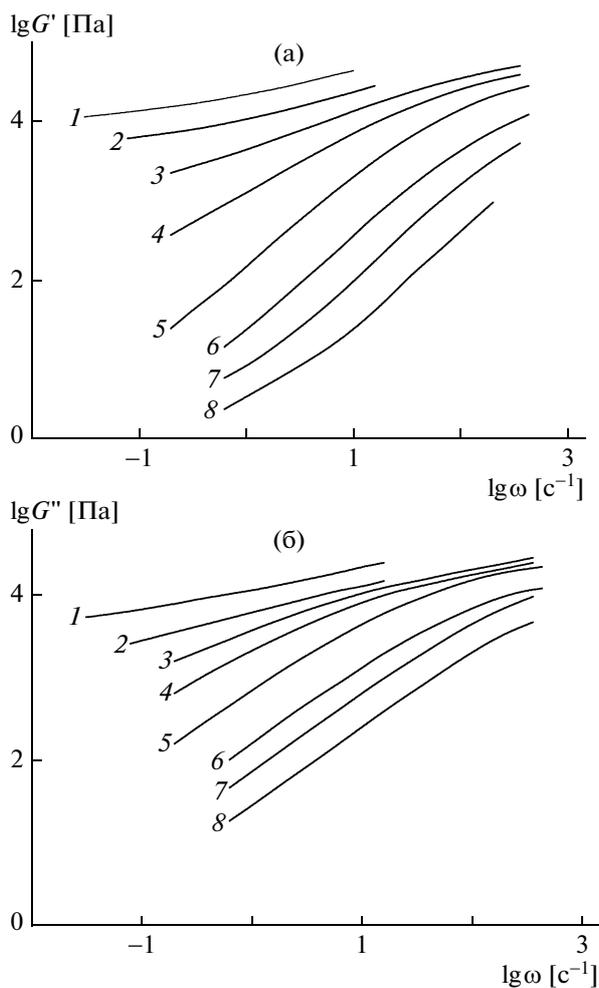


Рис. 9. Частотные зависимости модуля упругости G' (а) и модуля потерь G'' (б) матрицы ГПЦ/ПЭГ при 71 (1), 85 (2), 95 (3), 101 (4), 118 (5), 134 (6), 154 (7) и 174°C (8).

видно, модуль возрастает в несколько раз (что немало для столь низких концентраций наполнителя), а его зависимость от концентрации близка к экспоненциальной.

Вязкоупругие свойства материалов характеризуются частотными зависимостями компонент комплексного динамического модуля. Эти зависимости для матрицы ГПЦ/ПЭГ представлены на рис. 9 во всем исследованном температурном диапазоне для амплитуды деформации 15%. Для изотропного состояния матрицы амплитудные зависимости G' и G'' выражены очень слабо, так что можно считать полученные данные относящимися к линейной области вязкоупругого поведения системы. Несмотря на то, что для двухфазной и ЖК-матриц – это область нелинейного поведения, для представления вязкоупругих свойств использовали именно такую деформацию, поскольку удавалось получать надежные значения компонент динамического модуля, а указанное

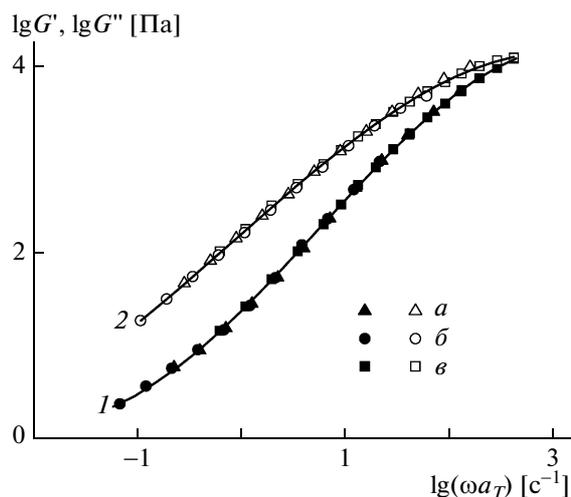


Рис. 10. Частотные зависимости модуля упругости (1) и потерь (2), полученные приведением экспериментальных данных для 154 (а) и 174°C (б) к температуре 134°C (в).

отклонение от линейности не слишком влияло на качественную картину явления.

Как уже неоднократно отмечалось выше, определяющую роль в реологическом поведении исследованных нанокомпозитов играет фазовое состояние матрицы, а наполнитель (по крайней мере в первом приближении) лишь смещает наблюдаемые зависимости в область более высоких значений модулей.

Очевидно, что в ЖК-состоянии поведение материала близко к твердоподобному, что обусловлено интенсивным структурообразованием в таком состоянии. Это выражается в слабом наклоне зависимости $G'(\omega)$. Напомним, что модуль упругости чисто упругого тела не зависит от частоты. В изотропном состоянии отчетливо выражена линейная зависимость G' от частоты, что характерно для вязкоупругой жидкости. Но необходимой для вязкоупругой жидкости квадратичной зависимости G'' от частоты в области низких частот не наблюдается. Более наглядно это видно, если совместить зависимости $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$, полученные при разной температуре, воспользовавшись стандартным принципом температурно-частотной суперпозиции [28, стр. 128–134].

Полученные результаты представлены на рис. 10, причем кривые приведены к 134°C.

Суперпозиция оказывается возможной, но коэффициенты приведения по температуре для $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ получаются различными, и эти различия довольно значительны. Так, для 174°C фактор сдвига (в логарифмической шкале) оказался равным -0.96 для $G'(\omega)$ и только -0.76 для G'' (т.е. имеет место двукратное различие в коэффициентах приведения).

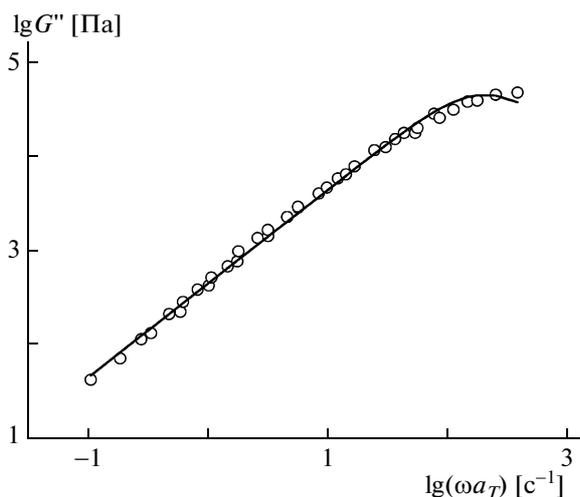


Рис. 11. Аппроксимация экспериментальной частотной зависимости G'' (точки) максвелловской моделью с одним временем релаксации (кривая).

Таким образом, наблюдаются определенные аномалии в характере вязкоупругих свойств матрицы, относящиеся прежде всего к упругой компоненте комплексного модуля.

При переходе системы в двухфазное состояние суперпозиция экспериментальных кривых оказывается невозможной, что указывает на кардинальное изменение релаксационных свойств системы.

Между тем тот факт, что при малых частотах G'' пропорционален частоте, свидетельствует о том, что здесь мы имеем дело с линейной областью механического поведения. Тогда по зависимости $G''(\omega)$ можно вычислить наибольшую ньютоновскую вязкость системы в изотропном состоянии как $\eta_0 = \lim(G''/\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$. Расчет по «последней точке» (которая близка к указанному пределу в силу линейности зависимости G'' от частоты) дает значение $\eta_0 \approx 350$ Па с. Если обратиться к рис. 4, то, даже если не учитывать вязкопластичность материала, соответствующее значение получается несколько большим, а именно ≈ 500 Па с. Однако порядок величин в обоих случаях достаточно близок, что подтверждает предположение линейности обсуждаемой зависимости $G''(\omega)$.

Как видно на рис. 10, область прямой пропорциональности на зависимости $G'' = f(\omega a_T)$ довольно широкая, и перегиб наблюдается лишь в сравнительно узкой области верхнего диапазона исследованных частот. Аналитическая обработка экспериментально найденной зависимости $G''(\omega)$ показала, что она удовлетворительно описывается моделью с одним временем релаксации (максвелловской моделью), как это следует из рис. 11.

Сплошная линия на рисунке проведена согласно формуле

$$G''(\omega) = G_0 \frac{(\omega\theta)}{1 + (\omega\theta)^2}, \quad (2)$$

где константы имеют следующие значения: $G_0 = (9.4 \pm 0.5) \times 10^3$ Па, характерное время релаксации $\theta = (4.9 \pm 0.3) \times 10^{-2}$ с. Отсюда непосредственно видно, что значение вязкости $\eta_0 = G_0\theta = 460 \pm \pm 60$ Па; это согласуется с приведенными выше оценками данной величины, найденными и по кривым течения, и по значениям G''/ω .

Введение ММТ в ГПЦ/ПЭГ качественно не влияет на характер частотных зависимостей динамических модулей. Для всех наноккомпозитов в изотропном состоянии также выполняется принцип температурно-временной суперпозиции, причем, как и для чистой матрицы, факторы сдвига оказываются различными для G' и G'' .

Если, как в предыдущем случае, полагать, что измеренная зависимость $G''(\omega)$ близка к линейной, то можно также сопоставить значения G''/ω из данных динамических испытаний и величины η_0 , которые с точностью порядка $\pm 10\%$ могут быть оценены по рис. 4. Следует иметь в виду, что область малых напряжений сдвига при измерении кривых течения может трактоваться двояко — и как переход к пределу текучести (рис. 4а), и как переход к плато, отвечающему наибольшей ньютоновской вязкости.

Полученные результаты сопоставления величин G''/ω и η_0 (с доверительным интервалом порядка 10%) представлены ниже.

$c_{\text{ММТ}}, \%$	0	1.0	2.5	5.0	7.5
$G''/\omega, \text{Па с}$	360	560	670	710	810
$\eta_0, \text{Па с}$	520	550	580	690	990

Наблюдается неплохое соответствие между значениями G''/ω и η_0 , хотя, опять-таки, следует иметь в виду, что значения η_0 получены для области «почти» плато, предшествующего условному переходу к пределу текучести с неограниченным возрастанием эффективной вязкости. Выше уже отмечалось сильное влияние небольших количеств наполнителя на вязкость, что обусловлено структурообразующей способностью ММТ.

Таким образом, общие представления линейной теории вязкоупругости в целом могут быть с удовлетворительной точностью применены для изотропных систем, но при переходе в область ЖК-состояния система становится принципиально нелинейной.

Одноосное растяжение. Детали экспериментальной техники и методики измерений реологических свойств рассматриваемых материалов подробно описаны в работе [34], поэтому здесь оста-

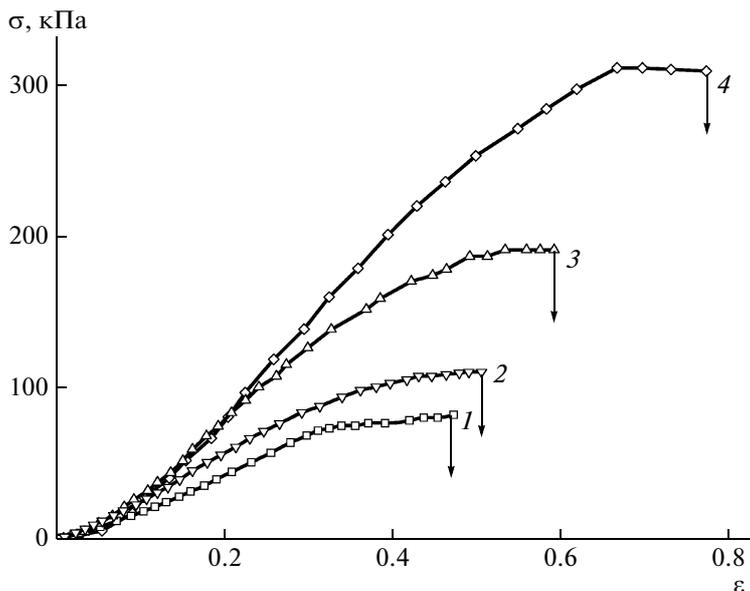


Рис. 12. Деформационные кривые для матрицы ГПЦ/ПЭГ при 71°C, отвечающие градиенту скорости 0.002 (1), 0.01 (2), 0.05 (3) и 0.2 с⁻¹ (4). Стрелки на рисунке соответствуют моментам разрыва образцов.

новимся на обсуждении только наиболее принципиальных результатов.

Как отмечалось [34], для исследуемых систем оказалось возможным измерить реологические характеристики при продольном течении только для области ЖК-состояния, поскольку при повышении температуры и изотропизации системы вязкость становится столь малой, что при использовании имеющейся техники оказывается невозможным сохранить форму образца и провести измерения в режиме одноосного растяжения.

На рис. 12 представлены результаты испытаний, полученные для матрицы, находящейся в ЖК-состоянии. Их интересной особенностью является наличие хотя и небольшого, но отчетливо выраженного плато до момента разрыва. В соответствии с выводами работы [35], существуют некоторые предельные значения деформации и напряжения, при которых материал разрушается.

Такой деформацией является величина $\varepsilon_r^* = 1.2$ (здесь речь идет о логарифмической мере деформации по Генки). В нашем случае деформации не достигают этого предела, и можно полагать, что нарастание деформации в области плато на рис. 12 обусловлено продольным течением — накоплением необратимых деформаций. Тогда по напряжению в области плато можно рассчитать эффективную продольную вязкость η_E как

$$\eta_E = \sigma_{pl} / \dot{\varepsilon}, \quad (3)$$

где σ_{pl} — растягивающее напряжение на плато, $\dot{\varepsilon}$ — заданный градиент скорости.

То, что при одноосном растяжении ЖК-полимеров удастся достичь режимов стационарного течения, представляется довольно нетривиальным результатом, поскольку обычно считается, что это невозможно [36–38].

Зависимость продольной вязкости исследованных систем в установившемся режиме течения от градиента скорости показана на рис. 13. Здесь следует обратить внимание, во-первых, на необычный эффект весьма значительного падения

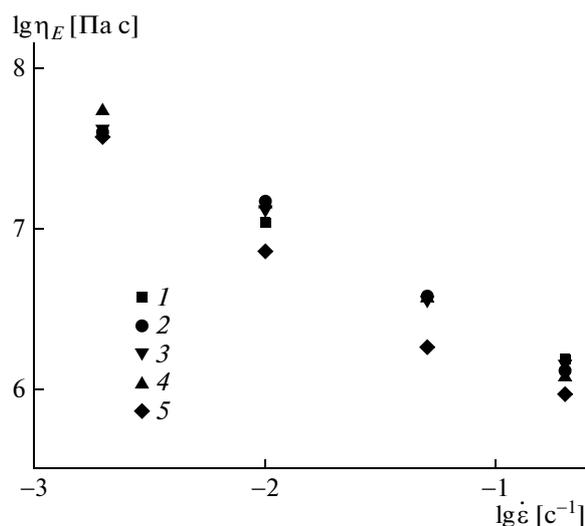


Рис. 13. Зависимости продольной вязкости в установившихся режимах растяжения от градиента скорости для матрицы ГПЦ/ПЭГ (1) и композитов с содержанием ММТ 1.0 (2), 2.5 (3), 5.0 (4) и 7.5% ММТ (5).

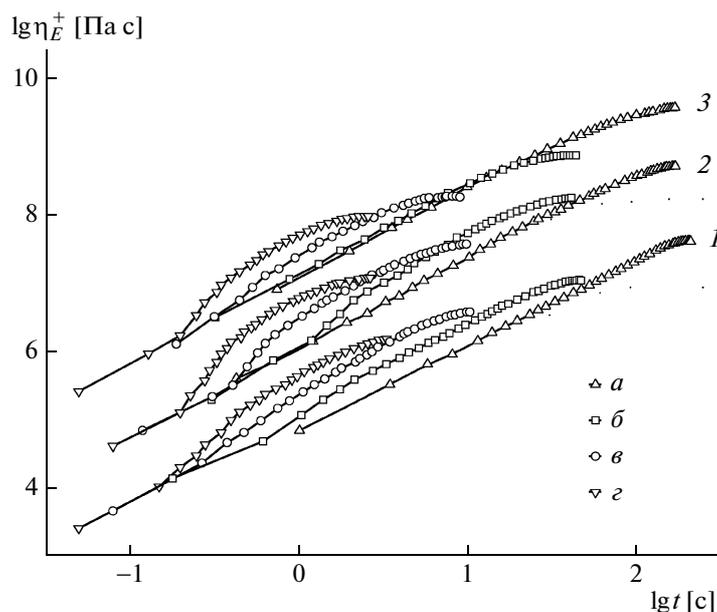


Рис. 14. Переходный режим деформирования при продольном растяжении матрицы (1) и композитов, содержащих 5.0 (2) и 7.5% ММТ (3). $T = 71^\circ\text{C}$. Градиенты скорости: 0.002 (а), 0.01 (б), 0.05 (в) и 0.2 c^{-1} (г). Величины продольной вязкости для кривых 2 и 3 смещены вдоль оси ординат на один и два десятичных порядка соответственно.

продольной вязкости по мере повышения градиента скорости и, во-вторых, на очень слабое влияние наполнителя (если оно вообще существует) на вязкость композиций.

Как уже отмечалось выше, при сдвиговом течении ЖК-систем область ньютоновского течения недостижима, так как материалы ведут себя как вязкопластичные среды. При этом роль наполнителя была выражена слабо. Однако падение продольной вязкости с ростом градиента скорости заслуживает специального обсуждения. Можно предположить, что данный эффект обусловлен структурообразованием ЖК-фазы при растяжении: домены “выстраиваются” в определенном порядке, что снижает сопротивление растяжению.

Далее следует более подробно остановиться на анализе переходных режимов растяжения — до достижения плато. Соответствующие экспериментальные результаты приведены на рис. 14, где в качестве функции использована величина эффективной “переходной” продольной вязкости $\eta_E^+ = \sigma/\dot{\varepsilon}$, которая, по существу, отражает эволюцию продольных напряжений σ , измеренных при различных постоянных градиентах скорости $\dot{\varepsilon} = \text{const}$. Как видно, в области очень низких скоростей деформации наблюдается монотонная зависимость и практически линейная зависимость η_E^+ от t . Поскольку $\eta_E^+ = \sigma/\dot{\varepsilon}$, и при исходном условии эксперимента $\dot{\varepsilon} = \text{const}$ деформация пропорциональна времени: $\varepsilon = \dot{\varepsilon}t$, видно, что прямые,

полученные при низких скоростях деформации и/или относительно малых деформациях, отвечают закономерности

$$\sigma = K\varepsilon, \quad (4)$$

т.е. коэффициент пропорциональности K очевидным образом имеет смысл модуля упругости, а растяжение в указанной области носит сугубо упругий характер.

При повышении скорости деформации возникает эффект упрочнения — рост напряжения (или значения переходной вязкости η_E^+) в форме слабо выраженного максимума. Увеличение растягивающего напряжения наблюдали в ряде работ [39, 40]. Данный эффект был назван “strain hardening”. При этом обычно имела место корреляция между эффектом упрочнения и структурой макромолекул, в частности, с существованием длинноцепочечных разветвлений. В таком случае имеет место несколько иная форма деформационного упрочнения, которое выражено в форме “горба”, после перехода через этот “горб” вновь соблюдается линейная зависимость $\sigma = K\varepsilon$, характерная для малых деформаций. Следовательно, здесь мы встречаемся с новым явлением, характерным именно для структурной ЖК-матрицы. Проявление подобного максимума иногда приписывают началу неоднородного деформирования, присущего образованию шейки [41].

Указанный характер зависимости $\eta_E^+(\dot{\varepsilon})$ сохраняется для композитов. С увеличением концентрации наночастиц от 0 до 7.5% величина η_E^+ (т.е.,

в конечном счете, модуль упругости K) практически не изменяется. Эффекты подобного рода были описаны и для других композиционных материалов [29, 42].

По-видимому, общее объяснение упрочнения системы при продольном течении следует искать в эффекте зародышеобразования, способствующего формированию новых структур при растяжении. Как было показано [43], этот эффект приводит к ускорению кристаллизации, причем при растяжении он выражен гораздо сильнее, нежели при сдвиговых деформациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При различных геометрических видах деформирования (как при сдвиге, так и при растяжении) нанокомпозитных систем с ЖК-матрицей наблюдается целый ряд интересных и новых реологических эффектов. К их числу относится очень сильная концентрационная зависимость свойств, наличие предела текучести в области низких напряжений сдвига, впервые описанная для таких систем возможность установившегося течения при растяжении. При переходе от ЖК-состояния матрицы к изотропному предел текучести резко снижается, при этом он становится более чувствительным к изменению концентрации нанонаполнителя, а материал приобретает свойства вязкоупругой среды с одним характерным временем релаксации. Отмечено также аномальное поведение модуля упругости в области низких частот. Наблюдаемые эффекты объяснены с позиций конкурирующего влияния структур двух типов, одна из которых связана с существованием ЖК-фазы, а другая — высокодисперсного наполнителя. Высказано предположение, что деформирование, особенно продольное течение, способствует структурообразованию в системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куличихин В.Г. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988. С. 331.
- Малкин А.Я., Васильева Н.В., Белоусова Т.А., Куличихин В.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 61. № 1. С. 200.
- Волков В.С., Терешин А.К., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1875.
- Куличихин В.Г., Васильева О.В., Литвинов И.А., Парсамян И.Л., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
- Fornes T.D., Paul D.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 20. P. 7698.
- Liu X., Wu Q. // Polymer. 2001. V. 42. № 25. P. 10013.
- Cho J.W., Paul D.R. // Polymer. 2001. V. 42. № 3. P. 1083.
- Giannelis E.P. // Adv. Materials. 1996. V. 8. № 1. P. 29.
- Jung K.H., Kim B.C., Huhm W.G., Kitutani T. // Int. Polym. Proc. 2008. V. 23. P. 370.
- Agag T., Koga T., Takeichi T. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3399.
- Lee Y.H., Park C.B., Sain M., Kontopoulou M., Zheng W. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. № 5. P. 1993.
- Ray S.S., Okamoto K., Okamoto M. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. № 1. P. 777.
- Krishnamoorti R., Giannelis E.P. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4097.
- Куличихин В.Г., Цамалашвили Л.А., Плотникова Е.П., Баранников А.А., Кербер М.Л., Fischer H. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 944.
- Yoo Y., Paul D.R. // Polymer. 2008. V. 49. № 17. P. 3795.
- Tanoue S., Utracki L.A., Garcia-Rejon A., Sammut P., Ton-That M.-T., Pesneau I., Kamal M.R., Lyngaae-Jurgansen J. // Polym. Eng. Sci. 2004. V. 44. № 6. P. 1061.
- Kotsilkova R. // Mech. Time-Dependent Mater. 2002. V. 6. P. 283.
- Katsikis N., Königer T., Münstedt H. // Appl. Rheol. 2007. V. 17. № 5. P. 52751.
- Макарова В.В., Герасимов В.К., Терешин А.К., Чалых А.Е., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 663.
- Древаль В.Е., Хайретдинов Ф.Н., Литвинов И.А., Кербер М.Л., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 27. № 1. С. 79.
- Малкин А.Я., Чалых А.Е. // Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
- Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Volosevitch V.V., Shatalov V.P., Yudin V.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1975. V. 13. № 9. P. 1721.
- Vaia R.A., Sauer B.B., Tse O.K., Giannelis E.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 1. P. 59.
- Malkin A.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1990. V. 96. № 1. P. 69.
- Куличихин В.Г., Костикова Е.Б., Гинзберг М.А. // Хим. волокна. 1971. № 4. С. 27.
- Куличихин В.Г., Малкин А.Я., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 451.
- Barnes H.A. // Appl. Rheol. 2007. V. 17. № 4. P. 43111.
- Малкин А.Я., Исаев А.И. // Реология. Концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007.
- Utracki L.A., Lyngaae-Jurgansen J. // Rheol. Acta. 2002. V. 41. № 5. P. 394.
- Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Plotnikova E.P., Sabsai O.Ya., Nikolaeva N.E. // Int. J. Polym. Mater. 1972. V. 2. P. 1.
- Lee K.M., Han C.D. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 23. P. 8796.

32. Борисенкова Е.К., Васильев Г.Б., Куличихин В.Г., Купцов С.А., Тур Д.Р. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1823.
33. Макарова В.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХХС РАН, 2007.
34. Vasilyev G.B., Makarova V.V., Picken S.J., Rebrov A.V., Kulichikhin V.G. // Polym. Eng Sci. (in press).
35. Malkin A.Ya., Petri C.J.S. // J. Rheol. 1997. V. 41. № 1. P. 1.
36. Wilson T.S., Baird D.G. // J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1992. V. 44. № 1. P. 85.
37. Gotsis A.D., Odriozola M.A. // J. Rheol. 2000. V. 44. № 5. P. 1205.
38. Kernick III W.A., Wagner N.J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 4. P. 1159.
39. Laun H. M., Münstedt H. // Rheol. Acta. 1976. V. 15. № 10. P. 517.
40. Kurzbeck S., Oster F., Münstedt H., Nguyen T.Q., Gensler R. // J. Rheol. 1999. V. 43. № 2. P. 359.
41. Dreval' V.E., Borisenkova E.K. // Rheol. Acta. 1993. V. 32. № 4. P. 337.
42. Pasanovic-Zujo V., Gupta R.K., Bhattacharya S.N. // Rheol. Acta 2004. V. 43. № 2. P. 99.
43. Stadlbauer M., Janeschitz-Kriegl H., Eder G., Ratajski E. // J. Rheol. 2004. V. 48. № 3. P. 631.

УДК 541(64+24):535.135

ПОЧЕМУ МОДЕЛЬ РАУЗА УДОВЛЕТВОРИТЕЛЬНО ОПИСЫВАЕТ ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАССАХ, МЕНЬШИХ КРИТИЧЕСКОЙ?¹

© 2010 г. Н. Ф. Фаткуллин, Т. М. Шакиров, Н. А. Балакирев

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина
420008 Казань, Кремлевская ул., 18

Поступила в редакцию 11.02.2009 г.

Принята в печать 12.05.2009 г.

Предложено обобщение модели Рауза без использования постулата о гауссовом распределении вектора, соединяющего концы сегментов Куна. Самоусреднение по протяженным участкам макромолекулы естественным образом выделяет в исходных (вообще говоря, нелинейных) уравнениях Ланжевена линейное слагаемое для пробной цепи, отличающееся от энтропийного члена классической модели Рауза только численным коэффициентом. В безынерционном приближении начальные скорости затухания динамических корреляционных функций нормальных мод описываются моделью Рауза при любом характере флуктуаций вектора, соединяющего концы сегмента Куна. Это справедливо для любого момента времени, если к исходным уравнениям Ланжевена применить приближение динамического самосогласования. Моделирование методом броуновской динамики, выполненное для цепей Френкеля, показывает, что затухание автокорреляционных функций коротковолновых нормальных мод хорошо описывается линеаризованным уравнением для данной модели цепи, а длинноволновых – уравнением Рауза. Результаты работы объясняют существенное различие длины сегментов Куна и Рауза, определяемой из статических и динамических экспериментов.

ВВЕДЕНИЕ

Феноменологическая модель Рауза (точнее модель Каргина–Слонимского–Рауза) является базовой моделью в динамике полимеров. Она простейшая в своей формулировке, и ее анализ проводится достаточно легко. Вначале, без учета стохастической силы Ланжевена, эта модель была предложена в работе Каргина и Слонимского [1]. В 1952 г. студент 5-го курса ЛГУ Ю.Я. Готлиб рассмотрел диффузионное уравнение для модели Каргина–Слонимского, опираясь на результаты работ репрессированного советского физика Ю.А. Круткова [3–8] по динамике систем затухающих осцилляторов при наличии броуновского движения. Аналогичное исследование позднее было независимо проведено Раузом [9], что и дало название модели, сформулированной им в терминах субцепей. В настоящее время их обычно называют субцепями (или сегментами) Рауза. Каждая субцепь полагалась содержащей достаточно большое число сегментов Куна с тем, чтобы распределение вектора, соединяющего ее концы,

с хорошей точностью описывалось трехмерной функцией Гаусса.

Стандартные уравнения Рауза выглядят следующим образом (см., например, работы [10–13]):

$$m\ddot{\mathbf{r}}_n(t) = \frac{3k_B T}{b^2} \{ \mathbf{r}_{n+1}(t) + \mathbf{r}_{n-1}(t) - 2\mathbf{r}_n(t) \} - \zeta \dot{\mathbf{r}}_n(t) + \mathbf{F}_n^L(t), \quad (1)$$

где $\mathbf{r}_n(t)$ – радиус-вектор конца субцепи с номером n в момент времени t , k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, b^2 – среднеквадратичное расстояние между соседними частицами, m – масса частицы, ζ – коэффициент трения субцепи, $\mathbf{F}_n^L(t)$ – стохастическая сила Ланжевена, действующая на частицу с номером n , связанная с коэффициентом трения посредством флуктуационно-диссипационной теоремы, $n = 1, \dots, N + 1$ для цепи, содержащей N субцепей.

Межмолекулярные взаимодействия в уравнении (1) учитываются главным образом силой трения и стохастической силой Ланжевена. Ограниченность модели Рауза в описании динамических свойств полимерных расплавов с ММ, превышающей критическое значение M_{cr} , хорошо известна [10–13]. В данном случае важны эффекты зацеплений, которые описываются вторым и третьим слагаемыми правой части уравнения (1) неадекватно.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00222-а).

E-mail: nail.fatkullin@ksu.ru (Фаткуллин Наиль Фидаевич).

Для коротких цепей с $M < M_{cr}$ модель Рауза удовлетворительно предсказывает динамические свойства полимерных расплавов. Это достаточно полно подтверждено как реальными, так и компьютерными экспериментами (см. работы [14–22] и цитированную там литературу). В большинстве упомянутых работ субцепи Рауза рассматриваются как участки реальной цепи, имеющие размеры порядка линейных размеров сегмента Куна, а параметр b – как длина сегмента Куна. Последнее означает, что $b^2 = \langle r^2 \rangle_s$, где угловые скобки – усреднение с функцией распределения вектора, соединяющего концы сегмента Куна.

Ситуация оказывается довольно удивительной. Конформационная статистика коротких цепей, вообще говоря, отличается от гауссовой. Флуктуации вектора, соединяющего концы полимерных сегментов длиной порядка сегмента Куна, могут сильно отличаться от гауссовых. Между тем первое слагаемое в правой части уравнения (1), представляющее эффективную внутримолекулярную энтропийную силу, получено исходя из статистики Гаусса.

Настоящая работа представляет собой попытку ответить на поставленный в заглавии статьи вопрос. Это делается на основе микроскопических, формально точных обобщенных уравнениях Ланжевена для пробной цепи, которые могут быть получены техникой проекционных операторов Цванцига–Мори [15, 23, 24].

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ РАУЗА

Рассмотрим пробную полимерную цепь, для которой будут выведены огрубленные динамические уравнения движения. Разделим эту цепь на N сегментов и назовем их концевые атомные группы частицами. Всего имеется $N + 1$ частиц. Множество радиусов-векторов частиц $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N+1}\} = \{\mathbf{r}_i\}$ задает огрубленную конформацию пробной макромолекулы.

Формально точное обобщенное уравнение Ланжевена для пробной цепи имеет вид [12, 18, 19]

$$m\ddot{\mathbf{r}}_n = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} W^*(\{\mathbf{r}_i\}) - \sum_k \int_0^t d\tau \Gamma_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t - \tau) v_k^\beta(t - \tau) \mathbf{e}_\alpha + \mathbf{F}_n^Q(t) \quad (2)$$

Здесь $\sum_k \int_0^t d\tau \Gamma_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t - \tau) v_k^\beta(t - \tau) \mathbf{e}_\alpha$ является аналогом силы трения в уравнении (1), $\Gamma_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t - \tau) -$

матрица памяти, \mathbf{e}_α – единичный вектор, ориентированный вдоль оси $\alpha = x, y, z$; $\mathbf{F}_n^Q(t)$ – обобщенная стохастическая сила Ланжевена, являющаяся аналогом стохастической силы Ланжевена в уравнениях Рауза; $v_k^\beta(t - \tau)$ – компонента β скорости частицы с номером k в момент времени $t - \tau$; $-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} W^*(\{\mathbf{r}_i\})$ – внутримолекулярная энтропийная сила, действующая на частицу с номером n , m – масса частицы.

Матрица памяти в уравнении (2) содержит в принципе всю информацию о межмолекулярных взаимодействиях, связанных с эффектами зацеплений. Обсуждение этого вопроса интересующиеся могут найти в работах [15, 24–27].

Уравнения Рауза получаются из уравнений (2) при простейшей аппроксимации:

$$\Gamma_{nk}^{\alpha\beta}(\tau; t - \tau) = 2\zeta \delta_{nk} \delta_{\alpha\beta} \delta(\tau), \quad (3)$$

где δ_{nk} и $\delta_{\alpha\beta}$ – символы Кронекера и $\delta(\tau)$ – дельта-функция Дирака. При этом не учитываются корреляции между стохастическими силами, действующими на разные частицы, между различными декартовыми компонентами стохастической силы, а также эффекты памяти.

Первое слагаемое $-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} W^*(\{\mathbf{r}_i\})$ в правой части уравнения (2), отражающее эффективную внутримолекулярную силу, действующую на n -ю частицу, представляет собой главный объект исследования в данной статье. Оно соответствует слагаемому $\frac{3k_B T}{b^2} \{\mathbf{r}_{n+1}(t) + \mathbf{r}_{n-1}(t) - 2\mathbf{r}_n(t)\}$ в уравнении

(1). Функция $W^*(\{\mathbf{r}_i\})$ представляет собой потенциал средней силы, действующий на частицы пробной макромолекулы. Этот потенциал иногда называют свободной энергией цепи с огрубленной конформацией, задаваемой множеством радиусов-векторов $\{\mathbf{r}_i\}$. Он непосредственно связан с плотностью вероятности $\tilde{W}(\{\mathbf{r}_i\})$ того, что пробная макромолекула имеет заданную конформацию, соотношением

$$W^*(\{\mathbf{r}_i\}) = -k_B T \ln(\tilde{W}(\{\mathbf{r}_i\})) \quad (4)$$

Отметим, что с формальной точки зрения уравнение (4) некорректно, поскольку плотность вероятности $\tilde{W}(\{\mathbf{r}_i\})$ является размерной величиной и, следовательно, не может быть аргументом логарифма. Такая некорректность легко исправляется, например, умножением на необходимую степень тепловой длины волны де Бройля полимерного сегмента $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$:

$$W^*(\{\mathbf{r}_i\}) = -k_B T \ln(\tilde{W}(\{\mathbf{r}_i\}) \lambda^{3N}). \quad (5)$$

Поскольку величина λ выпадает из уравнений движения (2), в физической литературе в подобных ситуациях существование необходимого множителя, делающего полное выражение аргумента логарифма безразмерным, зачастую просто предполагается. Мы тоже следуем этой традиции.

Если конформация пробной цепи идеальная, то плотность вероятности $\tilde{W}(\{\mathbf{r}_i\})$ может быть представлена в виде произведения

$$\tilde{W}(\{\mathbf{r}_i\}) = \prod_{i=0}^N w(|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|) = \prod_{i=0}^N w(|\mathbf{r}_{i+1;i}|), \quad (6)$$

где $w(|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|)$ — плотность вероятности того, что координаты концов i -го сегмента задаются радиусами-векторами \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_{i+1} . Заметим, что в изотропном полимерном расплаве функция распределения $w(\mathbf{r})$ зависит только от длины вектора \mathbf{r} , но не от его ориентации.

Потенциал средней силы является суммой парных вкладов от ближайших соседей по цепочке:

$$W^*(\{\mathbf{r}_i\}) = -k_B T \sum_{i=0}^N \ln(w(|\mathbf{r}_{i+1;i}|)). \quad (7)$$

Внутримолекулярная энтропийная сила, действующая на n -ю частицу, оказывается равной

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} W^*(\{\mathbf{r}_i\}) = -k_B T \left\{ \frac{\mathbf{r}_{n+1;n}}{r_{n+1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n+1;n}} \ln w(r_{n+1;n}) + \frac{\mathbf{r}_{n-1;n}}{r_{n-1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n-1;n}} \ln w(r_{n-1;n}) \right\} \quad (8)$$

для $i = 1, \dots, N+1$ и $|\mathbf{r}_{i+1;i}| \equiv r_{i+1;i}$, $\mathbf{r}_{0;1} \equiv 0$, $\mathbf{r}_{N+1;N+2} \equiv 0$.

Модифицированные уравнения Рауза принимают вид

$$m\ddot{\mathbf{r}}_n(t) = -k_B T \left\{ \frac{\mathbf{r}_{n+1;n}}{r_{n+1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n+1;n}} \ln w(r_{n+1;n}(t)) + \frac{\mathbf{r}_{n-1;n}(t)}{r_{n-1;n}(t)} \frac{\partial}{\partial r_{n-1;n}(t)} \ln w(r_{n-1;n}(t)) \right\} - \zeta \dot{\mathbf{r}}_n(t) + \mathbf{F}_n^L(t) \quad (9)$$

Факторы $\frac{1}{r_{n+1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n+1;n}} \ln w(r_{n+1;n})$ и $\frac{1}{r_{n-1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n-1;n}} \ln w(r_{n-1;n})$ делают среднюю силу нелинейной функцией пространственных координат полимерных сегментов.

Дальнейший анализ общих свойств уравнения (9) удобно проводить в терминах нормальных мод Рауза

$$\mathbf{X}_p(t) = \frac{1}{N+1} \sum_{n=1}^{N+1} \cos\left(\frac{\pi}{N+1} p(n-1/2)\right) \mathbf{r}_n(t) \quad (10)$$

($p = 0, 1, \dots, N$ — номер моды). Эти моды — всего лишь специальный вид обобщенных координат, они могут быть определены для любой цепочки независимо от характера флуктуаций ее сегментов Куна.

После дифференцирования соотношения (10) по времени и элементарных алгебраических преобразований с использованием уравнения (9) получаем соотношение

$$\frac{d}{dt} \mathbf{X}_p(t) = 4 \frac{k_B T}{\zeta} \sin\left(\frac{\pi p}{2(N+1)}\right) \times \sum_q \hat{\alpha}_{pq}(t) \sin\left(\frac{\pi q}{2(N+1)}\right) \mathbf{X}_q(t) + \frac{1}{\zeta} \hat{\mathbf{F}}_p^L(t), \quad (11)$$

где

$$\hat{\alpha}_{pq}(t) = \frac{2}{N+1} \sum_n \alpha_{n+1;n}(t) \sin\left(\frac{\pi p n}{N+1}\right) \sin\left(\frac{\pi q n}{N+1}\right), \quad (12)$$

$$\alpha_{n+1;n}(t) \equiv \frac{1}{r_{n+1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n+1;n}(t)} \ln w(r_{n+1;n}(t)),$$

$\hat{\mathbf{F}}_p^L(t)$ — стохастическая сила Ланжевена, действующая на нормальную моду с номером p . Как обычно, используется безынерционное приближение, т.е. отброшено слагаемое, содержащее вторые производные по времени, существенное лишь на сверхкоротких временах порядка $\frac{m}{\zeta} \sim 10^{-12}$ с при любых реалистичных значениях параметров. Во избежание недоразумений отметим, что зависимость от времени величин $\hat{\alpha}_{pq}(t)$ не явная, а осуществляется через зависимость от времени длины вектора, соединяющего концы n -го сегмента Куна.

Выражение (12) посредством элементарных тригонометрических преобразований преобразуется к виду

$$\hat{\alpha}_{pq}(t) = \frac{1}{N+1} \sum_n \alpha_{n+1;n}(t) \times \left(\cos\left(\frac{\pi(p-q)n}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi(p+q)n}{N+1}\right) \right) \quad (13)$$

Рассмотрим вначале диагональные матричные элементы матрицы $\hat{\alpha}_{pq}(t)$:

$$\hat{\alpha}_{pp}(t) = \frac{1}{N+1} \sum_n \alpha_{n+1;n}(t) \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi p n}{N+1}\right) \right) \quad (14)$$

Отсутствие взаимодействия между различными сегментами Куна позволяет заменить усредне-

ние величины $\alpha_{n+1;n}(t)$ по достаточно длинной полимерной цепи

$$\langle \alpha_{n+1;n}(t) \rangle_N \equiv \frac{1}{N+1} \sum_{n=1}^N \alpha_{n+1;n}(t) \quad (15)$$

на усреднение с сегментной функцией распределения $w(r)$. Иными словами, при $N \rightarrow \infty$ происходит самоусреднение

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow \infty} \langle \alpha_{n+1;n}(t) \rangle_N &\equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N+1} \sum_{n=1}^N \alpha_{n+1;n}(t) = \\ &= \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \ln w(r) \right\rangle_s = \\ &= \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \ln w(r) \right\rangle_s = \int w(r) \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \ln w(r) dr \end{aligned} \quad (16)$$

После перехода к сферическим координатам и интегрирования по частям с учетом граничного условия $w(\infty) = 0$ получаем элегантное соотношение

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \ln w(r) \right\rangle_s &= -4\pi \int_0^\infty w(r) dr = \\ &= -4\pi \int_0^\infty \frac{1}{r^2} r^2 w(r) dr = - \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_s \end{aligned} \quad (17)$$

Наличие осциллирующего множителя $\cos\left(\frac{2\pi pn}{N+1}\right)$ в выражении (14) позволяет переписать его следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_{pp}(t) &= \left\langle \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \ln w(r) \right\rangle_s + \\ &+ \frac{1}{N+1} \sum_n \delta \alpha_{n+1;n}(t) \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi pn}{N+1}\right) \right), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \langle (\delta \hat{\alpha}_{pq}(t))^2 \rangle &= \left\langle \left(\frac{1}{N+1} \sum_n \delta \alpha_{n+1;n}(t) \left(\cos\left(\frac{\pi(p-q)n}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi(p+q)n}{N+1}\right) \right) \right)^2 \right\rangle = \\ &= \frac{1}{N+1} \langle (\delta \alpha_{n+1;n})^2 \rangle_s \end{aligned} \quad (22)$$

Отсюда ясно, что характерные амплитуды недиагональных матричных элементов матрицы $\hat{\alpha}_{pq}(t) = \delta \hat{\alpha}_{pq}(t)$, связывающих затухание различных нормальных мод Рауза, убывают с ростом числа сегментов Куна N

$$|\delta \hat{\alpha}_{pq}(t)| \sim \frac{\langle (\delta \alpha_{n+1;n})^2 \rangle_s^{1/2}}{\sqrt{N+1}} \quad (23)$$

Выделив в уравнении (11) линейную часть, перепишем его:

где $\delta \alpha_{n+1;n}(t) \equiv \alpha_{n+1;n}(t) - \langle \alpha_{n+1;n}(t) \rangle_s$ – флуктуация величины $\alpha_{n+1;n}(t)$ в момент времени t . В условиях термодинамического равновесия в любой заданный момент времени флуктуации величин $\delta \alpha_{n+1;n}(t)$, относящихся к различным сегментам Куна, статистически независимы. Среднеквадратичная флуктуация величины $\hat{\alpha}_{pp}(t)$ оказывается равной

$$\begin{aligned} \langle (\delta \hat{\alpha}_{pp}(t))^2 \rangle &= \frac{\langle (\delta \alpha_{n+1;n})^2 \rangle_s}{(N+1)^2} \sum_{n=1}^N \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi pn}{N+1}\right) \right)^2 = \\ &= \frac{3 + \delta_{p; N+1-p}}{2N+1} \langle (\delta \alpha_{n+1;n})^2 \rangle_s \end{aligned} \quad (19)$$

Следовательно, в соотношении (18) второе слагаемое имеет характерную амплитуду флуктуаций, убывающую с ростом числа сегментов Куна в цепочке:

$$|\delta \alpha_{pp}(t)| \sim \frac{\langle (\delta \alpha_{n+1;n})^2 \rangle_s^{1/2}}{\sqrt{N+1}} \quad (20)$$

При $N \gg 1$ в выражении (18) доминирует лишь первое слагаемое. Во все недиагональные элементы матрицы $\hat{\alpha}_{pq}(t)$ среднее значение $\langle \alpha_{n+1;n} \rangle_s$ из-за наличия осциллирующих множителей $\cos\left(\frac{\pi(p \pm q)n}{N+1}\right)$ вклада вообще не дает. Следовательно, эти элементы могут быть переписаны так:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_{pq}(t) &= \frac{1}{N+1} \sum_n \delta \alpha_{n+1;n}(t) \times \\ &\times \left(\cos\left(\frac{\pi(p-q)n}{N+1}\right) - \cos\left(\frac{\pi(p+q)n}{N+1}\right) \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Их среднеквадратичная флуктуация в любой фиксированный момент времени вычисляется аналогично выражению (19):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \mathbf{X}_p(t) &= -4 \frac{k_B T}{\zeta} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_s \sin^2\left(\frac{\pi p}{2(N+1)}\right) \mathbf{X}_p(t) + \\ &+ 4 \frac{k_B T}{\zeta} \sin\left(\frac{\pi p}{2(N+1)}\right) \sum_q \delta \hat{\alpha}_{pq}(t) \sin\left(\frac{\pi q}{2(N+1)}\right) \mathbf{X}_q(t) + \\ &+ \frac{1}{\zeta} \hat{\mathbf{F}}_p^L(t) \end{aligned} \quad (24)$$

Уравнения (24) отличаются от Фурье-образа классических уравнений Рауза (1) численным ко-

эффицентом при энтропийном слагаемом и иной структурой стохастической силы:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_n(t) = k_B T \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_s \{ \mathbf{r}_{n+1}(t) + \mathbf{r}_{n-1}(t) - 2\mathbf{r}_n(t) \} - \zeta \dot{\mathbf{r}}_n(t) + \mathbf{F}_n^{st}(t), \quad (25)$$

где

$$\mathbf{F}_n^{st}(t) = \mathbf{F}_n^L(t) + \mathbf{F}_n^{nl}(t) \quad (26)$$

Наряду со стохастической силой Ланжевена, т.е. внешним шумом $\mathbf{F}_n^L(t)$, имеется внутренний конфигурационный шум, порожденный флуктуациями нелинейных слагаемых

$$\mathbf{F}_n^{nl}(t) \equiv -k_B T \left\{ \delta \left(\frac{1}{r_{n+1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n+1;n}} \ln w(r_{n+1;n}(t)) \right) \mathbf{r}_{n+1;n} + \delta \left(\frac{1}{r_{n-1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n-1;n}} \ln w(r_{n-1;n}(t)) \right) \mathbf{r}_{n-1;n} \right\} \quad (27)$$

Таким образом, самоусреднение по протяженным участкам макромолекулы естественным образом выделяет в динамических нелинейных уравнениях (9) линейное слагаемое, подобное энтропийному слагаемому в уравнениях Рауза. Как будет показано ниже, это слагаемое в уравнении (24) определяет нижнюю границу для скоростей затухания нормальных мод Рауза.

АНАЛИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УРАВНЕНИЙ РАУЗА

Для анализа уравнения (24) скалярно умножим обе его части на $\mathbf{X}_p(0)$ и усредним по всем реализациям стохастической силы Ланжевена. Затем, рассматривая флуктуационные слагаемые как неоднородные члены линейных уравнений, получим следующие формально точные соотношения для бинарных динамических автокорреляционных функций $\langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle &= \exp\{-w_p^{lin} t\} \langle \mathbf{X}_p^2 \rangle + \\ &+ \int_0^t dt_1 \exp\{-w_p^{lin}(t-t_1)\} \times \\ &\times \sum_{q=1}^N \sqrt{w_p^{lin} w_q^{lin}} \langle r^{-2} \rangle_s^{-1} \langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(t_1) \mathbf{X}_q(t_1) \rangle \\ w_p^{lin} &\equiv 4 \frac{k_B T}{\zeta} \langle r^{-2} \rangle_s \sin^2 \left(\frac{\pi p}{2(N+1)} \right) \cong \\ &\cong \frac{k_B T}{\zeta} \langle r^{-2} \rangle_s \left(\frac{\pi p}{N+1} \right)^2 \end{aligned} \quad (28) \quad (29)$$

Здесь w_p^{lin} – скорость релаксации нормальной моды Рауза с номером p , удовлетворяющей линеаризованному уравнению (24). Первое слагаемое в соотношении (28) описывает эволюцию динами-

ческой автокорреляционной функции под действием среднего значения матрицы $\hat{\alpha}_{pq}(t)$: $\langle \hat{\alpha}_{pq}(t) \rangle = -\langle r^{-2} \rangle_s \delta_{pq}$. Второе слагаемое, являющееся суммой по всем нормальным модам цепочки, отражает эффекты флуктуаций, связанные с нелинейным характером исходных уравнений (9).

Убедимся, что при малых временах $t \ll \tau_s$ эффекты нелинейности важны и начальная скорость затухания всех нормальных мод $\langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle$ совпадает со скоростью их затухания в классической модели Рауза. Для этого разложим соотношение (28) в ряд Тейлора с точностью до членов, линейных по времени:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle &= \langle \mathbf{X}_p^2 \rangle (1 - w_p^{lin} t + \dots) + \\ &+ t \sum_{q=1}^N \sqrt{w_p^{lin} w_q^{lin}} \langle r^{-2} \rangle_s^{-1} \langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(0) \mathbf{X}_q(0) \rangle + \dots \end{aligned} \quad (30)$$

Начальное значение корреляционной функции $\langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(0) \mathbf{X}_q(0) \rangle$, входящей в правую часть соотношения (30), можно рассчитать точно. Опуская несколько громоздкие выкладки, во многом аналогичные приведенным при выводе соотношений (19) и (22), запишем окончательный результат:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(0) \mathbf{X}_q(0) \rangle &= \\ &= \frac{\left\{ \langle r^2 \rangle_s \langle r^{-2} \rangle_s - 3 \right\} (1 + 0.5(\delta_{pq} + \delta_{pN+1-q}))}{32(N+1)^2 \sin^2 \left(\frac{\pi p}{2(N+1)} \right) \sin^2 \left(\frac{\pi q}{2(N+1)} \right)} \end{aligned} \quad (31)$$

Подставляя равенства (29) и (31) в соотношение (30), получаем после элементарных преобразований выражение

$$\langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle = \langle \mathbf{X}_p^2 \rangle (1 - w_p^R t + \dots), \quad (32)$$

где $w_p^R = 12 \frac{k_B T}{\zeta \langle r^2 \rangle_s} \sin^2 \left(\frac{\pi p}{2(N+1)} \right)$ – известное выражение для скорости затухания нормальной моды с номером p для цепи Рауза, содержащей $N+1$ частицу, в континуальном пределе,

$$\langle \mathbf{X}_p^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle_s}{8(N+1) \sin^2 \left(\frac{\pi p}{2(N+1)} \right)}$$

– равновесное среднеквадратичное значение этой моды.

Отметим, что появление раузовской скорости затухания в соотношении (32) является следствием вириальной теоремы, использованной при выводе формулы (31), т.е. равенства $\left\langle \mathbf{r} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} U^*(\mathbf{r}) \right\rangle_s = 3k_B T$ ($U^*(\mathbf{r}) = -k_B T \ln w(\mathbf{r})$), справедливой для любой полимерной системы, находя-

щейся в термодинамическом равновесии, а не основанного на предположении о гауссовом характере флуктуаций длины отдельного полимерного сегмента. В выражении (31) второе слагаемое множителя $\left\{ \left\langle r^2 \right\rangle_s \left\langle r^{-2} \right\rangle_s - 3 \right\}$ напрямую следует из вириальной теоремы. Именно оно после всех необходимых подстановок в соотношение (30) и последующих математических операций порождает в формуле (32) вклад, пропорциональный $w_p^R t$. Первое слагаемое, т.е. $\left\langle r^2 \right\rangle_s \left\langle r^{-2} \right\rangle_s$, после аналогичных операций в точности компенсирует член, пропорциональный $-w_p^{lin} t$, в соотношении (30). На малых временах $t \ll \tau_s$ интегральное слагаемое в соотношении (28) существенно влияет на скорость затухания корреляционных функций $\langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle$ при всех p . При этом главный вклад в перенормировку скорости затухания дают коротковолновые нормальные моды с номерами $q \sim N$, содержащиеся в корреляционных функциях $\langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(t) \mathbf{X}_q(t) \rangle$, поскольку на малых временах значения всех корреляционных функций близки к начальным.

При больших временах математически точных результатов из-за нелинейности исходных стохастических уравнений (11), к сожалению, получить не удастся. Основная трудность заключается в незамкнутости уравнений (28). Для их замыкания нужно знать, как корреляционные функции $\langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(t) \mathbf{X}_q(t) \rangle$ выражаются через более простые бинарные корреляционные функции $\langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle$. Здесь мы сталкиваемся со специфической формой общей нерешенной проблемы многих тел: расцеплением бесконечной цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона, что отражает нелинейность динамических уравнений.

Простейшие подходы для решения подобных проблем связаны с использованием самосогласованного приближения или, иными словами, приближения среднего поля. В нашем случае мы имеем дело с нелинейными стохастическими динамическими уравнениями, поэтому уместно говорить о приближении динамического самосогласования. Например, можно постулировать экспоненциальное затухание всех корреляционных функций, содержащихся в соотношении (28), с неизвестными скоростями w_p , зависящими лишь от номера нормальной моды p :

$$\langle \mathbf{X}_p(t) \mathbf{X}_p(0) \rangle = \langle \mathbf{X}_p^2 \rangle \exp\{-w_p t\} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(t) \mathbf{X}_q(t) \rangle = \\ = \langle \mathbf{X}_p(0) \delta \alpha_{pq}(0) \mathbf{X}_q(0) \rangle \exp\{-w_p t\} \end{aligned} \quad (34)$$

В этом случае соотношение (28) превращается в точно решаемые уравнения для неизвестных ве-

личин w_p . Достаточно совершить лаплас-преобразование уравнения (28), сводя его к системе элементарных алгебраических уравнений. Ответ оказывается очень простым: искомые скорости в точности совпадают со скоростями затухания бинарных динамических корреляционных функций модели Рауза:

$$\begin{aligned} w_p = w_p^R = 12 \frac{k_B T}{\zeta \langle r^2 \rangle_s} \sin^2 \left(\frac{\pi p}{2(N+1)} \right) \cong \\ \cong \frac{3\pi^2 k_B T}{\zeta \langle r^2 \rangle_s} \left(\frac{p}{N+1} \right)^2 \end{aligned} \quad (35)$$

Дальнейший математически корректный анализ аналитическими средствами нам провести не удалось. Однако ряд интересных результатов был получен методом компьютерного моделирования для цепей Френкеля.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦЕПЕЙ ФРЕНКЕЛЯ

Идеальные цепи Френкеля (подробнее о цепях Френкеля см. в работах [28, 29]) представляют собой простейшее обобщение свободносочлененных цепей Куна. Для них флуктуация длины вектора, соединяющего концы любого сегмента Куна, описывается функцией распределения

$$w_{fr}(r) \cong \frac{1}{4\pi b^2 \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{\kappa(r-b)^2}{2} \right\}, \quad (36)$$

где для целей нашей работы достаточно рассмотреть случай $\kappa b^2 \gg 1$. Параметр κ связан со среднеквадратичной флуктуацией длины сегмента Куна $\kappa \langle (\delta r)^2 \rangle_s \cong 1$. Параметр b с точностью до величин порядка $\frac{1}{\kappa b^2} \ll 1$ является средней длиной сегмента Куна $\langle r \rangle_s \cong b$.

При компьютерном моделировании цепей Френкеля методом стохастической броуновской динамики мы следовали работе [28]. В системе стохастических дифференциальных уравнений (9) отбрасывали инерциальное слагаемое $m \ddot{\mathbf{r}}_n(t)$, существенное в конденсированных средах лишь на временах порядка атомных колебаний, т.е. 10^{-13} – 10^{-12} с. Далее, интегрируя по времени, получили

$$\mathbf{r}_n(t + \Delta t) - \mathbf{r}_n(t) = \frac{k_B T}{\zeta} \int_t^{t+\Delta t} (\mathbf{F}_n^{intra}(t_1) + \mathbf{F}_n^L(t_1)) dt_1, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \text{здесь } \mathbf{F}_n^{intra}(t) = -k_B T \left\{ \frac{\mathbf{r}_{n+1;n}}{r_{n+1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n+1;n}} \ln w_{fr}(r_{n+1;n}) + \right. \\ \left. + \frac{\mathbf{r}_{n-1;n}}{r_{n-1;n}} \frac{\partial}{\partial r_{n-1;n}} \ln w_{fr}(r_{n-1;n}) \right\} - \text{эффективная внутри-} \end{aligned}$$

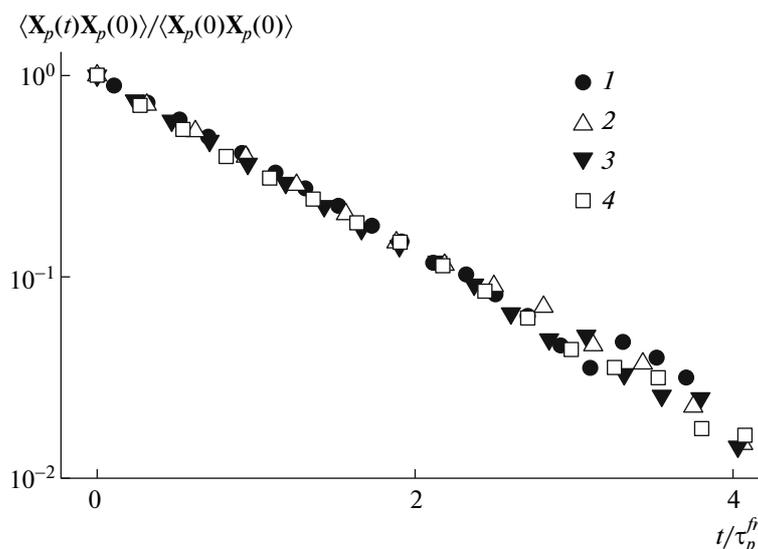


Рис. 1. Спады нормированных динамических корреляционных функций $\frac{\langle X_p(t)X_p(0) \rangle}{\langle X_p(0)X_p(0) \rangle}$ для цепочки Френкеля, содержащей $N = 20$ сегментов Куна в полулогарифмических координатах для нормальных мод с номерами $p = 4$ (1), 8 (2), 12 (3), 16 (4).

молекулярная сила, действующая на сегмент с номером n .

Следующий шаг состоит в аппроксимации соотношения (37) его дифференциально-разностным аналогом

$$\mathbf{r}_n(t + \Delta t) - \mathbf{r}_n(t) = \frac{k_B T}{\zeta} \Delta t \mathbf{F}_n^{intra}(t) + \mathbf{d}_n(t), \quad (38)$$

где случайный вектор $\mathbf{d}_n(t) = \frac{1}{\zeta} \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{F}_n^L(t_1) dt_1$ описывает действие стохастической силы Ланжевена.

Непрерывное время t дискретизируется и полагается состоящим из целочисленных промежутков:

$$i = \frac{t}{\Delta t} \quad (39)$$

Случайный вектор $\mathbf{d}_n(i)$ имеет первый и вторые моменты, связанные с соответствующими моментами стохастической силы Ланжевена:

$$\langle \mathbf{d}_n(i) \rangle = 0, \quad (40)$$

$$\langle d_n^\alpha(i) d_m^\beta(j) \rangle = d^2 \delta_{nm} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \quad (41)$$

($\alpha, \beta = x, y, z$ — декартовы координаты случайного вектора $\mathbf{d}_n(i)$).

После этого система дифференциально-разностных стохастических уравнений (38) приобретает вид

$$\mathbf{r}_n(i + 1) - \mathbf{r}_n(i) = \frac{d^2}{2} \left(\frac{\mathbf{F}_n^{intra}(i)}{k_B T} \right) + \mathbf{d}_n(i) \quad (42)$$

Для цепей Френкеля эффективная внутримолекулярная сила оказывается равной

$$\mathbf{F}_n^{intra}(i) = k_B T \kappa (\mathbf{R}_{n+1}(i) + \mathbf{R}_{n-1}(i) - 2\mathbf{R}_n(i)) + k_B T \kappa b \left[\frac{\mathbf{R}_n(i) - \mathbf{R}_{n-1}(i)}{|\mathbf{R}_n(i) - \mathbf{R}_{n-1}(i)|} + \frac{\mathbf{R}_n(i) - \mathbf{R}_{n+1}(i)}{|\mathbf{R}_n(i) - \mathbf{R}_{n+1}(i)|} \right] \quad (43)$$

Шаг моделирования связан с остальными параметрами задачи следующим соотношением:

$$\Delta t = \frac{d^2 \zeta}{2k_B T} \quad (44)$$

Мы исследовали динамику цепей Френкеля, содержащих $N = 20, 40$ сегментов Куна. Параметр жесткости к цепей Френкеля принимали равным 20. Это соответствует флуктуациям длины сегмента Куна порядка $\sqrt{\kappa^{-1}} \approx 0.22b$. Температурный коэффициент, коэффициент трения и параметр b полагали равными единице: $\zeta = 1, k_B T = 1, b = 1$. Случайный вектор d_n при моделировании имел равномерное распределение по всем направлениям и длине в интервале $[0; 0.005b]$, т.е. $\langle d^2 \rangle^{1/2} \approx 0.002b$. Усреднение проводили по 20000 цепочек со случайно выбранными начальными конфигурациями при условии, что начальная длина всех сегментов Куна в точности равна $b = 1$. Затем система приходила к равновесному состоянию за промежуток, примерно втрое больший максимального времени релаксации. Критерием равновесия был выход среднеквадратичного значения

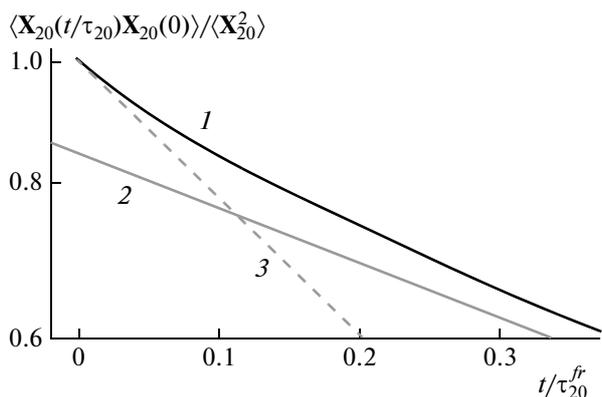


Рис. 2. Начальная часть спада самой коротковолновой нормальной моды $p = 20$ для цепочки Френкеля, содержащей $N = 20$ сегментов Куна. Кривая 1 получена из результатов моделирования автокорреляционной функции 20-й раузовской моды, кривая 2 – аппроксимация функцией пропорциональной $\exp(-t/\tau_{20}^{fr})$, кривая 3 – функция $\exp(-t/\tau_{20}^{Rouse})$. Начальная неэкспоненциальность отражает точное соотношение (32). Пояснения в тексте.

вектора Флори, т.е. вектора, соединяющего концы макромолекулы, на постоянное значение.

Для цепочек, содержащих 20 сегментов Куна, спад нормальных раузовских мод в пределах двух порядков оказался в пределах точности компьютерного моделирования экспоненциальным (рис. 1). По оси абсцисс отложено время, измеренное в единицах характерных времен релаксации τ_p^{fr} нормальной моды с номером p , т.е. в единицах t/τ_p^{fr} . Время релаксации τ_p^{fr} определяли из данных моделирования стандартным способом, т.е. как время, через которое динамическая корреляционная функция спадала в $e = 2.178\dots$ раз. По оси ординат отложены значения нормированной на начальное значение динамической автокорреляционной функции $\langle X_p(t)X_p(0) \rangle / \langle X_p^2(0) \rangle$.

При очень коротких временах в кинетике затухания нормальных мод Рауза отмечали неэкспоненциальность, ослабевающую с уменьшением номера p , что отражает нелинейность динамических уравнений для цепей Френкеля. Начальный спад хорошо согласуется с точным результатом (32). Это иллюстрирует рис. 2, на котором показан начальный спад нормированной автокорреляционной функции с $p = 20$. При временах $t \leq 0.1\tau_{20}^{fr}$ мы видим неэкспоненциальность. Начальный наклон в пределах точности моделирования совпадает с формулой (32). Далее спад замедляется и становится экспоненциальным с временем релаксации τ_{20}^{fr} .

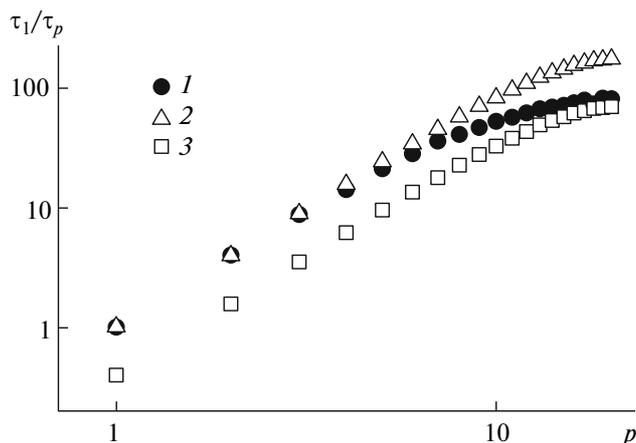


Рис. 3. Зависимость нормированных скоростей релаксации, т.е. обратных времен релаксации, нормальных мод цепочки Френкеля, содержащей $N = 20$ сегментов Куна, от номера моды в двойных логарифмических координатах: 1 – компьютерное моделирование, 2 – теоретические предсказания модели Рауза, 3 – линеаризованной модели.

На рис. 3 приведены зависимости нормированных обратных времен релаксации, т.е. скоростей релаксации, нормальных мод для классической модели Рауза (точки 2) и цепи Френкеля (точки 1) от номера нормальной моды p . Также показаны результаты расчетов, относящихся к линеаризованной модели (точки 3). Из рисунка следует, что зависимость времен релаксации τ_p^{fr} от номера моды p существенно отличается для цепей Френкеля и Рауза.

Для модели Рауза обсуждаемая величина определяется аналитическим выражением

$$\frac{\tau_1^R}{\tau_p^R} \equiv \frac{w_p^R}{w_1^R} = \frac{\sin^2\left(\frac{\pi p}{2(N+1)}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right)} \quad (45)$$

Зависимость, соответствующая линеаризованному уравнению (24), получается из раузовской делением на фактор $\frac{3}{\langle r^2 \rangle_s \langle r^{-2} \rangle_s}$.

Видно, что скорость релаксации любой нормальной моды цепи Френкеля заключена между скоростями релаксации соответствующей нормальной моды в линеаризованном уравнении (24) и в уравнении Рауза:

$$\begin{aligned} w_p^{lin} &= 4 \frac{k_B T}{\zeta} \langle r^{-2} \rangle_s \sin^2\left(\frac{\pi p}{2(N+1)}\right) \leq \\ &\leq w_p^{fr} \leq 12 \frac{k_B T}{\zeta \langle r^2 \rangle_s} \sin^2\left(\frac{\pi p}{2(N+1)}\right) = w_p^R \end{aligned} \quad (46)$$

При малых значениях p , т.е. при $p \sim 1$, скорость релаксации нормальных мод близка к скорости релаксации нормальных мод модели Рауза. В этом отношении результаты нашего моделирования согласуются с гипотезой универсальности длинноволновых свойств модели Рауза для идеальных незацепленных цепей, помещенных в неподвижный растворитель [10, 12].

При больших значениях p , т.е. при $p \sim 20$, скорость затухания нормальных мод приближается к скорости релаксации, определяемой линеаризованной частью уравнения (25). Данный вывод, насколько нам известно, является новым. Сопоставив уравнение (28) и результаты, получаемые при использовании динамического самосогласования, находим, что корреляционные функции $\langle X_p(0)\delta\alpha_{pq}(t_1)X_q(t_1) \rangle$, связанные с флуктуациями нелинейного конфигурационного шума, должны убывать на временных масштабах, существенно более коротких, чем время τ_p^{fr} . Фактически речь идет о динамике коротковолновых флуктуаций длины отдельных сегментов Куна, имеющих величину $\approx \sqrt{\kappa^{-1}} \approx 0.22b$. Большая доля таких флуктуаций быстро спадает за время порядка $\tau_{nl} \equiv \tau_p^{lin} \frac{b^2}{\kappa} \ll \tau_p^{lin} \equiv \frac{1}{w_p^{lin}}$. Этим и объясняется сужение спектра скоростей релаксации нормальных мод цепей Френкеля. При значении параметра жесткости $\kappa = 20$ ширина спектра времен релаксации цепи Френкеля оказалась примерно в $\langle r^2 \rangle_s \langle r^{-2} \rangle_s \approx 2.53$ раза уже, чем для спектра времен релаксации гауссовой цепи Рауза. Расчеты для цепей Френкеля, состоящих из 40 сегментов Куна, привели к аналогичным выводам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты, на наш взгляд, дают ответ на вопрос, вынесенный в заголовок настоящей статьи. Дело в том, что линейные члены (см. соотношение (25) в динамических уравнениях Ланжевена обуславливают для любой модели идеальной полимерной цепи основные качественные закономерности, характерные для модели Рауза. Следовательно, динамика полимерных расплавов с $M < M_{cr}$ удовлетворительно описывается моделью Рауза даже на пространственных масштабах, соизмеримых с размерами сегмента Куна, т.е. в ситуациях, когда конфигурационная статистика заметно отличается от гауссовой.

Эти же результаты объясняют численные несогласованности, как правило, появляющиеся при попытках детального описания на основе модели Рауза всей совокупности экспериментальных данных. Например, разными исследователя-

ми подчеркивалось, что длина сегмента Куна, вычисленная из статических экспериментов, обычно меньше длины сегмента Рауза, полученного из динамических экспериментов с полимерными расплавами при $M < M_{cr}$. Иными словами, необходимо проводить различие между кинетическим и статическим сегментом макромолекулы (работы [29, 30] и цитированная в них литература). На наш взгляд, упомянутая разница, хотя бы частично, отражает негауссов характер флуктуаций сегментов Куна реальных макромолекул, и разница между уравнениями (1) и (26) должна приниматься во внимание.

Как показывают приведенные выше данные компьютерного моделирования динамики цепей Френкеля (рис. 2), коротковолновая часть спектра скоростей релаксации нормальных мод Рауза близка к спектру скоростей релаксации линеаризованной части уравнения (24), а длинноволновая часть – к спектру скоростей релаксации уравнения (1). Эффективно все выглядит так, как если бы спектр скоростей релаксации нормальных мод Рауза стал уже в $\sqrt{\frac{3}{\langle r^2 \rangle_s \langle r^{-2} \rangle_s}}$ раз. Это означает, что

при формальном описании экспериментальных данных на основе модели Рауза число сегментов Рауза должно быть меньше числа сегментов Куна примерно в $\sqrt{\frac{3}{\langle r^2 \rangle_s \langle r^{-2} \rangle_s}}$ раз, т.е. длина кинетического и статического сегментов эффективно различается.

К примеру, если мы имеем дело с достаточно жесткими полимерными цепями, то сегментная функция распределения будет близка к распределению Френкеля с параметром $\kappa \gg 1$, в данном случае $\sqrt{\frac{3}{\langle r^2 \rangle_s \langle r^{-2} \rangle_s}} \approx \sqrt{3}$.

В цитированных выше экспериментальных работах отмечалось, что кинетические сегменты всегда оказывались длиннее статических, что совпадает с теоретическими предсказаниями настоящей работы.

Исследованные вопросы не исчерпывают всех причин различий предсказаний модели Рауза с экспериментальными данными в полимерных расплавах при $M \leq M_{cr}$. В ультракоротковолновом диапазоне, т.е. при волновых векторах $k \langle r^2 \rangle_s \gg 1$, необходимо более детально учитывать конечную жесткость сегментов Куна [31]. В рассмотренном нами диапазоне $N^{-1} \leq k \langle r^2 \rangle_s \leq 1$ может оказаться важной и крупномасштабная негауссовость конформационной статистики макромолекул, связанная с отклонением от нуля эф-

фективного третьего вириального коэффициента даже в расплавах [32].

Таким образом, в данной работе в математически достаточно общей форме найден ответ на классический вопрос, сформулированный Ю.Я. Готлибом [13], о соотношении между статическим и кинетическим сегментами макромолекул. Он состоит в том, что обоим типам сегментов физически соответствуют одни и те же участки макромолекул, однако статические и динамические характеристики отражают различные средние характеристики указанных участков. Поэтому динамический сегмент эффективно выглядит более протяженным, если смотреть на экспериментальные данные в классических “раузовских очках”.

В заключение отметим, что область применимости результатов нашей работы шире модели Рауза, поскольку фактически обсуждалась роль нелинейности в энтропийном слагаемом динамических уравнений, которое является общим для всех аналитических полимерных моделей. Негауссовость флуктуаций сегментов Куна макромолекул должна проявляться качественно аналогичным образом во взаимных соотношениях между величинами, измеряемыми в динамических и статических экспериментах. Детальное обсуждение подобных вопросов, однако, требует дополнительных исследований и будет предметом будущих статей авторов.

Авторы благодарят Р. Kimmich, П.Г. Халатура, А.И. Маклакова за полезные обсуждения, А.Е. Лихтмана и Я.В. Кудрявцева за критический анализ работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 563.
2. Готлиб Ю.Я. Дипломная работа “К теории релаксационных свойств полимеров”. Л.: ЛГУ, 1952.
3. Крутков Ю.А. // Докл. АН СССР. 1934. Т. 1. С. 393.
4. Крутков Ю.А. // Докл. АН СССР. 1934. Т. 1. С. 479.
5. Крутков Ю.А. // Докл. АН СССР. 1934. Т. 3. С. 87.
6. Крутков Ю.А. // Докл. АН СССР. 1934. Т. 3. С. 215.
7. Крутков Ю.А. // Докл. АН СССР. 1935. Т. 1. С. 599.
8. Крутков Ю.А. // Докл. АН СССР. 1935. Т. 5. С. 289.
9. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1273.
10. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamic. Oxford: Clarendon Press, 1986.
11. de Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaka: Cornell Univ. Press, 1970.
12. Гросберг А.Ю., Хохлов А.П. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1969.
13. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
14. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley, 1980.
15. Kimmich R., Fatkullin N. // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 170. P. 1.
16. Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 47. P. 1.
17. Балабаев Н.К., Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Неелов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194.
18. Skolnick J., Kolinski A. // Adv. Chem. Phys. 1990. V. 78. P. 223.
19. Kremer K, Grest G.S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 5057.
20. Binder K., Paul W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 1.
21. Shaffer J.S. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 761.
22. Schweizer K.S. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5802.
23. Schweizer K.S., Fuchs M., Szamel G., Guenza M., Tang H. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. P. 1037.
24. Pokrovskii V.N. // Adv. Polym. Sci. 2001. V. 154. P. 145.
25. Fatkullin N.F., Kimmich R., Kroutieva M. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2000. Т. 118. С. 170.
26. Крутьева М.А., Фаткуллин Н.Ф., Киммих Р. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1716.
27. Fraenkel G.K. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 642.
28. Lin Y.-H., Das A.K. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 074902-1.
29. Ding Y., Sokolov A.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2004. V. 42. P. 3505.
30. Brodin A. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 104901.
31. Harnau L., Winkler R.G., Reineker P. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 7750.
32. Meyer H., Wittmer J.P., Kreer N., Beckrich P., Johner A., Farago J., Bachnagel J. // Eur. Phys. J. E. 2008. V. 26. P. 25.

УДК 541.64:539.199

ТЕОРИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ДВУХ ОДИНАКОВЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК¹

© 2010 г. Ю. Я. Готлиб, **И. А. Торчинский**, В. П. Тощевиков, В. А. Шевелев

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

Поступила в редакцию 18.02.2008 г.

Принята в печать 17.12.2008 г.

Рассмотрены вязкоупругие модели, позволяющие описать релаксационные свойства двух одинаковых, набухших взаимопроникающих полимерных сеток разной топологии, движущихся на фоне внешней вязкой среды. Предложены две динамические модели, которые отличаются характером взаимодействия узлов сеток между собой. Для первой модели предполагается наличие одинакового вязкоупругого взаимодействия, обусловленного зацеплениями, узла одной сетки с восемью симметрично расположенными узлами другой сетки. Для второй модели предполагается наличие преобладающего взаимодействия наиболее сблизившихся в результате зацеплений узлов разных сеток и более слабое взаимодействие с удаленными узлами соседних ячеек. Полученные спектры времен релаксации и значения среднего и среднеобратного времен релаксации для систем двух взаимодействующих сеток сопоставлены с соответствующими спектрами и характерными временами отдельных невзаимодействующих регулярных сеток. Для обеих моделей могут возникнуть две ветви релаксационного спектра. Одна из ветвей является коллективной ветвью движения двойной сетки, параметры которой определяются как собственными упругими константами каждой из взаимодействующих сеток, так и эффективными квазиупругими взаимодействиями сеток между собой. Эта ветвь является низкочастотной и характеризуется широким спектром времен релаксации. Вторая ветвь — высокочастотная, и характеризует в основном взаимные локальные движения двух взаимодействующих сеток. Релаксационный спектр этой ветви сравнительно узок и зависит от квазиупругих констант, определяющих зацепления сеток, и собственной упругости каждой из них. Вторая ветвь не содержит бесконечно больших времен релаксации для неограниченно протяженных сеток.

ВВЕДЕНИЕ

К числу сложных полимерных структур, интенсивно изучаемых в последние годы и находящих широкое практическое применение, относятся взаимопроникающие сетки. Накоплен большой экспериментальный материал по кинетике формирования таких систем, их молекулярной подвижности, механическим, оптическим и электрическим свойствам [1–12]. Особый класс взаимопроникающих сеток представляют собой одинаковые взаимопроникающие сетки [13–15].

Свойства сетчатых структур обычно рассматриваются на основе моделей сеток, состоящих из цепей, динамика которых описывается вязкоупругой моделью Каргина—Слонимского—Рауза [16–19].

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32332 и 08-03-00150).

E-mail: ygotlib@imc.macro.ru (Готлиб Юлий Яковлевич).

К настоящему времени достаточно детально исследованы вязкоупругие модели различных сетчатых систем сложной структуры: однородных и гетерогенных сеток, слабо взаимодействующих сетчатых доменов (сухих и набухших в растворителе), сеток, содержащих жесткие частицы и включения различного рода (например, дендримерные привески). Разрабатываются теории динамических свойств однородных сеток при наличии нематического порядка [20–29].

Однако до настоящего времени не рассматривались даже простые вязкоупругие модели взаимопроникающих сеток, в которых взаимодействия между узлами внутри каждой сетки описываются на основе квазиупругого потенциала гауссовых цепей, соединяющих узлы, а взаимодействия соседних элементов взаимопроникающих сеток, не связанных в единую сетку, также описывались бы на основе соответствующего эффективного потенциала. Строгий физический и математический учет таких взаимодействий, несомненно, сложен, так как эти взаимодействия осуществляются путем временных физических

зацеплений и проскальзывания участков соседних сеток. Если замкнутая ячейка одной сетки проходит через ячейку другой, то они не могут смещаться относительно друг друга на расстояние, значительно превышающее их средние или среднеквадратичные размеры. Эффективный потенциал таких взаимодействий имеет очень сложную структуру. В общем случае этот потенциал зависит от числа взаимопроникающих сеток, от топологии системы и природы взаимодействий.

В настоящей работе предлагаются достаточно простые динамические вязкоупругие модели двух взаимопроникающих гауссовых сеток с введением (в первом приближении) вязкоупругого взаимодействия между сетками, что естественно при рассмотрении релаксации таких систем при слабом внешнем воздействии.

В качестве начального подхода будут рассмотрены релаксационные свойства простейшей системы двух одинаковых взаимопроникающих сеток. Предложенный способ может быть далее распространен на анализ релаксационных процессов взаимопроникающих сеток различного химического строения, с различными вязкоупругими свойствами.

Как было показано ранее в ряде работ авторов [19–21], релаксационные процессы в полимерных сетках в хорошем приближении могут быть описаны суперпозицией спектра внутрицепных, достаточно мелкомасштабных, движений цепей между узлами сетки и межцепного, собственно сеточного, релаксационного спектра, описывающего крупномасштабные коллективные движения многих цепей. Масштаб таких межцепных движений превышает среднее расстояние между узлами сеток, а спектр этих движений определяет поведение системы в области низких частот или больших времен. Такое разделение двух типов движений становится еще более заметным для сеток с массивными узлами [29].

Рассмотрим рыхлые набухшие сетки из длинных цепей в хороших или идеальных растворителях, когда цепи гауссовы и средние расстояния между узлами имеют порядок их среднеквадратичных размеров или немного превышают эти размеры. Средняя объемная доля звеньев сетки в растворителе (или набухшем геле) имеет порядок $1/N^{1/2} < 1$, где N – степень полимеризации. Если N достаточно велико, то для двух или нескольких сеток (если их число $< N^{1/2}$) сегменты цепей при мелкомасштабных движениях ведут себя так, как в разбавленном растворе, и сталкиваются со звеньями других цепей сравнительно редко. В то же время крупномасштабные, собственно сеточные, моды, масштаб которых превышает расстояние между узлами и охватывает много ячеек сетки, будут испытывать сильное влияние из-за взаимодействия пересекающихся сеток. Поэтому в на-

стоящей работе и в дальнейшем при развитии теории для различных взаимопроникающих сеток ограничимся рассмотрением взаимодействия крупномасштабных мод, собственно сеточных движений двух или нескольких пересекающихся сеток, с функциональностью узла, равной 6.

Свойства каждой сетки задаются константой упругости цепи, соединяющей узлы сетки, $K \sim 3kT/\langle h^2 \rangle$, где $\langle h^2 \rangle$ – средний квадрат длины цепи между узлами, и коэффициентом трения узла ζ . Для простейшей сетчатой модели из гауссовых цепей величина ζ равна сумме коэффициентов трения шести “половинок цепей” (для кубической сетки), примыкающих к узлу, или трех цепей, образующих ячейку такой сетки [20, 21]. В рамках модели предполагается, что взаимодействие сеток осуществляется регулярным образом, т.е. закономерности сшивания мономеров или отдельных цепей второй сетки на фоне уже сшитой первой таковы, что вязкоупругие свойства второй сетки такие же, как и у первой; но теперь ячейки сеток взаимно зацеплены, они не могут разойтись на расстояние значительно большее, чем их среднеквадратичные размеры. Заметим также, что из теории идеальных однородных сеток [20, 21, 30] следует, что среднеквадратичный размер цепи между узлами сетки из-за взаимодействия со “стягивающим” окружением в 3 раза меньше, чем размер той же, но свободной цепи, т.е. $\langle h^2 \rangle \sim 1/3 \langle h^2 \rangle_{free\ chain} \sim kT/K$.

Поскольку микроструктура взаимных зацеплений соседних цепей может иметь довольно сложный характер (например, в ходе реакции образования второй сетки ее цепи могут несколько раз “обходить” цепи первой сетки), то среднее расстояние между зацепленными участками пересекающихся сеток будет иметь порядок kT/K и меньше.

Для двух взаимопроникающих сеток рассматриваются два наиболее простых, гипотетически возможных, типа взаимного расположения (или топологии) этих сеток, описываемых различными вязкоупругими моделями взаимодействия. Эти отличающиеся взаимодействия приводят к разным спектрам времен релаксации, что может проявиться также в различных частотных и временных зависимостях физических характеристик, в частности динамического модуля упругости взаимопроникающих сеток. Свойства взаимопроникающих сеток естественно сравнить с аналогичными свойствами невзаимодействующих сеток заданной структуры.

Наиболее простые предположения об эффективном потенциале, связывающем узлы двух взаимопроникающих сеток, могут быть основаны на том, что каждый узел одной сетки (с координата-

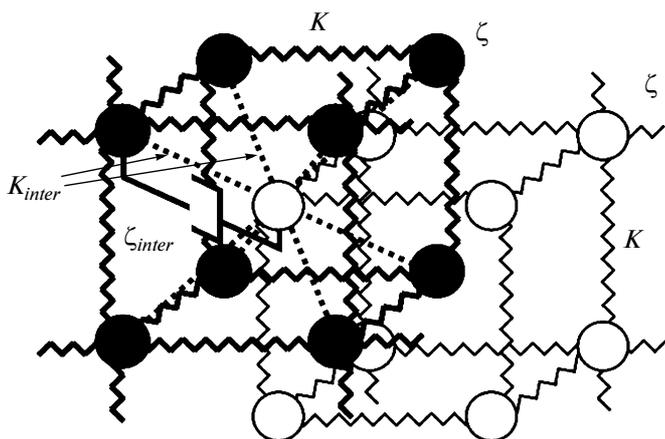


Рис. 1. Динамическая модель двух взаимопроникающих сеток с симметричным расположением узлов: узел одной сетки находится в центре кубической решетки другой (модель 1).

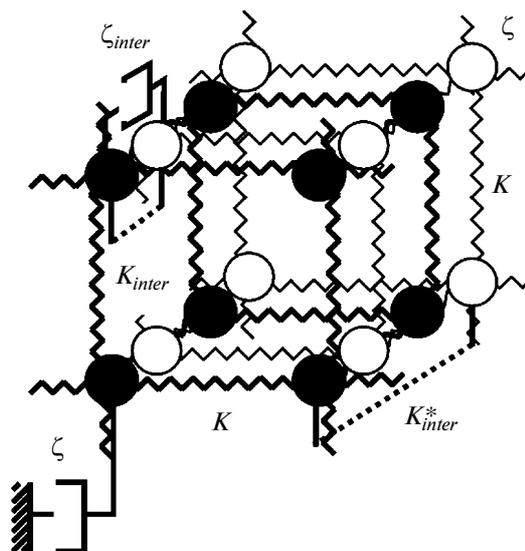


Рис. 2. Динамическая модель взаимопроникающих сеток с асимметричным расположением сблизившихся узлов (модель 2).

ми $x_{\alpha,\beta,\gamma}$) находится внутри ячейки (в данном случае “кубика”) другой сетки. Для описания взаимодействия между узлами используется приближение парных взаимодействий между узлами двух сеток, находящихся в одной ячейке. Взаимное среднеквадратичное смещение узлов, обусловленное такими парными взаимодействиями, имеет порядок среднего квадрата размеров соседних ячеек.

Используя приближение парных взаимодействий, когда взаимодействия пар узлов в первом приближении полагаются независимыми, получим выражение для суммарного, эффективного потенциала U_{eff} узла второй сетки, расположенной внутри первой:

$$U_{eff} = (1/2) K_{inter}^* \sum ((x^{(1)})_{\alpha,\beta,\gamma} - (x^{(2)})_{\alpha',\beta',\gamma'})^2,$$

где индексы 1 и 2 относятся к первой и второй сеткам. Индексы α, β, γ соответствуют нумерации узлов (ячеек) кубической сетки вдоль трех направлений. Индексы α', β', γ' относятся к узлам второй сетки, окружающим узел первой сетки.

Величина K_{inter}^* — константа квазиупругого взаимодействия взаимопроникающих сеток. В случае симметричной структуры (или однородно набухшей сетки) средняя сила, действующая на частицу $x_{\alpha,\beta,\gamma}$ со стороны второй сетки, для кубической сетки будет иметь вид:

$$F = K_{inter}^* \left[8(x^{(1)})_{\alpha,\beta,\gamma} - \sum_{\alpha',\beta',\gamma'} (x^{(2)})_{\alpha',\beta',\gamma'} \right] \text{ при } F = 0$$

$$(x^{(1)})_{\alpha,\beta,\gamma} = (1/8) \sum (x^{(2)})_{\alpha',\beta',\gamma'}$$

Существенно, что имеет место взаимодействие данного узла со всеми окружающими его узлами сетки. Величина K_{inter}^* при этом, если нет специ-

альных зацеплений, имеет порядок, отвечающий средним размерам ячеек каждой из сеток. Эта величина по порядку близка к значению K для отдельной сетки.

В данной работе рассматривается также противоположный вариант зацеплений двух взаимопроникающих сеток (случай другой взаимной топологии), когда при формировании системы взаимопроникающие сетки достаточно сильно перепутываются друг с другом вблизи узлов. Взаимодействие становится несимметричным: сблизившиеся узлы разных сеток сильно взаимодействуют между собой и слабо с окружением.

Ниже приведены уравнения движения для двух описанных выше динамических моделей. В модели 1 выделенный узел одинаково взаимодействует с восемью узлами чужой сетки, входящими в ячейку, которая состоит из двух взаимодействующих узлов (рис. 1). В модели 2 превалирует взаимодействие сблизившихся узлов разных сеток, но учитываются также взаимодействия выделенных узлов с шестью соседними не только своей сетки, но и с шестью соседями другой сетки (рис. 2). Для моделей 1 и 2 учитывается также взаимное трение взаимодействующих узлов разных сеток, возникающее из-за их совместных движений и пропорциональное разности скорости этих движений. Поскольку в настоящей работе рассматриваются рыхлые набухшие сетки, то в первом приближении можно ограничиться учетом взаимного трения между ближайшими узлами только соседних сеток. Эффекты взаимного трения могут быть достаточно сильными во взаимопроникающих сетках с массивными боковыми привесками. В случае густых сеток также возмож-

ны эффекты, обусловленные взаимным трением случайно сблизившихся (не соседних в структуре сетки) узлов, даже для одной и той же сетки. Такие эффекты рассматривались в работах [31–33], основанных на концепции де Жена [34] о природе взаимного трения частиц в растворе при их случайном сближении.

УРАВНЕНИЯ ДВИЖЕНИЯ И СПЕКТРЫ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ДВУХ МОДЕЛЕЙ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК

Релаксационный спектр модели 1

Уравнения движения для ячейки, состоящей из двух частиц, для модели 1 двух одинаковых взаимопроникающих сеток имеют вид:

$$\begin{aligned} & \zeta \frac{d}{dt} (x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} + \zeta_{inter}(8x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(2)} - \\ & - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma}^{(2)} - \\ & - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma-1}^{(2)}) + K(6x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(1)} - \\ & - x_{\alpha+1,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta+1,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma+1}^{(1)}) + \\ & + K_{inter}^*(8x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(2)} - \\ & - x_{\alpha-1,\beta,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma}^{(2)} - \\ & - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma-1}^{(2)}) = 0 \\ & \zeta \frac{d}{dt} (x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} + \zeta_{inter}(8x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(1)} - \\ & - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma-1}^{(1)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma}^{(1)} - \\ & - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma-1}^{(1)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma-1}^{(1)}) + K(6x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(2)} - \\ & - x_{\alpha+1,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta+1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma+1}^{(2)}) + \\ & + K_{inter}^*(8x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(1)} - \\ & - x_{\alpha-1,\beta,\gamma-1}^{(1)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma}^{(1)} - \\ & - x_{\alpha-1,\beta-1,\gamma-1}^{(1)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma-1}^{(1)}) = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где индексы 1 и 2 при переменных x относятся к первой и второй сеткам соответственно; константа упругости цепей между узлами каждой из сеток

одна и та же; ζ – коэффициенты трения узлов, одинаковые для первой и второй сеток; ζ_{inter} – коэффициент взаимного трения взаимодействующих узлов двух сеток.

Решение уравнений движения (1) находим в форме: $x^{(j)} \sim A_j \exp[i(\alpha\theta_1 + \beta\theta_2 + \gamma\theta_3) - \lambda t]$, где $\theta_{1,2,3}$ – сдвиг фаз между смещениями узлов соседних ячеек $j = 1, 2$. При этом уравнения (1) приводятся к виду:

$$\begin{aligned} & -\lambda\zeta x^{(1)} + 2K(3 - 3X(\theta))x^{(1)} + 8(K_{inter}^* - \lambda\zeta_{inter})x^{(1)} - \\ & - (K_{inter}^* - \lambda\zeta_{inter})G^*(\theta)x^{(2)} = 0 \\ & -\lambda\zeta x^{(2)} + 2K(3 - 3X(\theta))x^{(2)} + 8(K_{inter}^* - \lambda\zeta_{inter})x^{(2)} - \\ & - (K_{inter}^* - \lambda\zeta_{inter})G(\theta)x^{(1)} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

В системе уравнений (2) величина $\lambda(\theta)$ определяет обратные времена релаксации $\tau(\theta) = 1/\lambda(\theta)$, $x^{(1,2)}$ – координаты узлов каждой из сеток в ячейке, $X(\theta) = (1/3)(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)$, а $G(\theta)$ и $G^*(\theta)$ – комплексно сопряженные величины:

$$\begin{aligned} G &= 1 + \exp(i\theta_1) + \exp(i\theta_2) + \exp(i\theta_3) + \\ & + \exp(i(\theta_1 + \theta_2)) + \exp(i(\theta_1 + \theta_3)) + \\ & + \exp(i(\theta_2 + \theta_3)) + \exp(i(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3)) \end{aligned} \quad (3)$$

$$|G|^2 = G, \quad G^* = [8\cos(\theta_1/2)\cos(\theta_2/2)\cos(\theta_3/2)]^2$$

Решение определителя системы уравнений (2) дает два набора собственных чисел $\lambda(\theta)$, которые детерминируют две ветви коллективного релаксационного спектра (уравнения (4)). Одна из ветвей $\tau_1 = 1/\lambda_1$ характеризует широкий спектр времен релаксации коллективных движений макросетки, состоящей из двух взаимопроникающих сеток. Времена этого релаксационного спектра для бесконечной сетки простираются до бесконечно больших значений $\tau_1(\theta)$, так что при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 \rightarrow 0$ $\lambda \rightarrow 0$, а $\tau_1 = (1/\lambda_1) \rightarrow \infty$. Времена второй ветви ($\tau_2 = 1/\lambda_2$) меняются в конечном интервале значений, ширина которого определяется собственной упругостью взаимопроникающих

сеток K , их взаимной упругостью K_{inter}^* и диссипативными эффектами – трением о растворитель ζ и взаимным трением ζ_{inter} .

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_1} &= (2K/\zeta) \left(\frac{(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3) + 4(K_{inter}^*/K)(1 - \cos(\theta_1/2)\cos(\theta_2/2)\cos(\theta_3/2))}{1 + 8(\zeta_{inter}/\zeta)(1 - \cos(\theta_1/2)\cos(\theta_2/2)\cos(\theta_3/2))} \right) \\ \frac{1}{\tau_2} &= (2K/\zeta) \left(\frac{(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3) + 4(K_{inter}^*/K)(1 + \cos(\theta_1/2)\cos(\theta_2/2)\cos(\theta_3/2))}{1 + 8(\zeta_{inter}/\zeta)(1 + \cos(\theta_1/2)\cos(\theta_2/2)\cos(\theta_3/2))} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

Именно первая ветвь представляет собой основной, собственно сеточный, коллективный релаксационный спектр двойной полимерной сетки, учитывающий как свойства каждого из компо-

нентов, так и их взаимодействие, и описывающий согласованные движения обеих сеток. Для первой ветви сдвиг между смещениями обеих сеток наименьший, так что при $\theta = 0$ они движутся как еди-

ная сетка с некоторой совместной упругостью, зависящей от их взаимодействия, но не зависящей (при $\theta \rightarrow 0$) от взаимного трения сеток.

Вторая ветвь описывает релаксацию, обусловленную относительным взаимным смещением обеих сеток на сравнительно малых масштабах, которые сохраняются и при $\theta \rightarrow 0$. Времена релаксации этой ветви не стремятся к бесконечности при $\theta \rightarrow 0$, так как взаимное относительное смещение частиц двух сеток хоть и мало, но для второй ветви релаксационного спектра остается конечным.

В зависимости от того, какой физический метод применяется для изучения динамических свойств рассматриваемой системы, проявляются определенные времена или области времен релаксационного спектра. В случае одномерной макромолекулярной системы (например, бесконечно длинной макромолекулы в растворе) главный вклад в релаксацию выделенного сегмента, проявляющуюся в диэлектрической релаксации, поляризованной люминесценции и ЯМР, дают малые времена (близкие к времени противофазных движений $\tau(\pi)$). Мерой вклада малых времен является также величина среднего обратного времени $(\langle 1/\tau \rangle)^{-1}$. Напомним, что величина $\langle 1/\tau \rangle$ определяет начальный наклон зависимости степени деполяризации люминесценции от вязкости растворителя и положение максимума частотных зависимостей диэлектрических потерь и спин-решеточной релаксации ωT_1 (ЯМР) [35]. Сходная ситуация для $\langle 1/\tau \rangle$ имеет место для трехмерных систем, где в области больших времен при $\tau \rightarrow \infty$ спектры спадают быстрее.

Поэтому в случае сеточных систем также представляет интерес зависимость как конкретных времен релаксации, характеризующих подвижность узлов или участков цепей между узлами, отвечающих определенным типам движений, так и зависимость средних значений $\langle 1/\tau \rangle$ и $\langle \tau \rangle$ от параметров системы. Величины $\langle 1/\tau \rangle$ и $\langle \tau \rangle$ могут быть оценены интегрированием (для бесконечно протяженной сетки!) по трехмерному фазовому пространству $\theta_1, \theta_2, \theta_3$:

$$\begin{aligned} \langle 1/\tau \rangle &= (1/\pi)^3 \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \lambda(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \\ \langle \tau \rangle &= (1/\pi)^3 \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi (1/\lambda(\theta_1, \theta_2, \theta_3)) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \end{aligned} \quad (5)$$

В настоящей работе ограничимся оценкой характерных средних времен собственно сеточного (не внутрицепного) релаксационного спектра, которые могут проявляться в различных релаксационных процессах, в зависимости от способа возбуждения релаксационного спектра с целью

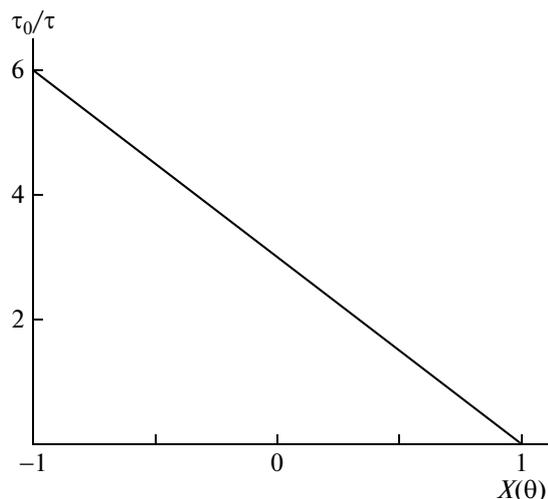


Рис. 3. Зависимость величины обратного времени релаксации τ_0/τ от $X(\theta)$, где $\tau_0 = \zeta/2K$, а $X(\theta) = (1/3)(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)$ для отдельной регулярной кубической сетки.

сопоставления осредненных релаксационных свойств системы из двух взаимопроникающих сеток и одиночной сетки.

Спектр времен релаксации $\tau(\theta)$ для отдельной регулярной кубической сетки (рис. 3) описывается простой зависимостью от обобщенного параметра $X(\theta)$ [18–20, 30]:

$$\begin{aligned} 1 - X(\theta) &= (1/3)(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3) \\ 1/\tau = \lambda &= (2K/\zeta)(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3) = \\ &= (3/\tau_0)(1 - X(\theta)), \end{aligned}$$

где $\tau_0 = \zeta/2K$. Самое малое время релаксации этого спектра, отвечающее противофазным движениям соседних узлов (ячеек), выражается как

$$\tau(\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \pi) = \tau_0/6$$

Среднее обратное время релаксации (согласно уравнению (5)) вдвое больше минимального $(\langle 1/\tau \rangle)^{-1} = \tau_0/3$.

Большие времена, отвечающие малым сдвигам фаз, как функции $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ при $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \rightarrow 0$ ведут себя следующим образом: $1/\tau(\theta_1, \theta_2, \theta_3) \approx (2K/\zeta)(1/2)(\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2) = (1/\tau_0)(1/2)(\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2)$ и для бесконечной сетки стремятся к бесконечности. Однако среднее время, оцененное по соотношению (5), ввиду быстрого спадания функции спектральной плотности с ростом времен релаксации, оказывается конечным ($\langle \tau \rangle \approx \tau_0/2$), и ненамного отличается от значения среднего обратного времени.

Остановимся на особенности релаксационного спектра одинаковых взаимопроникающих сеток для модели 1 по сравнению со спектром каждой сетки в отдельности. Поведение релаксационного спектра $\tau_{1,2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 1/\lambda_{1,2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$

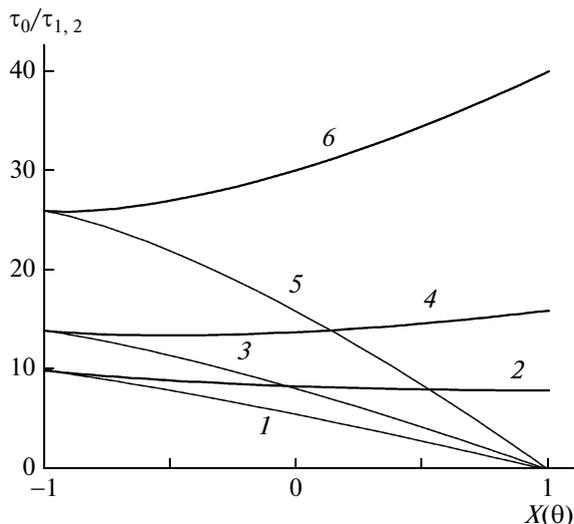


Рис. 4. Зависимости обратных времен релаксации τ_0/τ_1 (кривые 1, 3, 5) и τ_0/τ_2 (кривые 2, 4, 6) модели 1 от $X(\theta) = (1/3)(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)$ при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta$ и разных значениях константы квазиупругого взаимодействия K_{inter}^*/K узла одной сетки, находящегося в центре кубической ячейки другой, с восемью узлами второй сетки при $\zeta_{inter} = 0$ и $K_{inter}^*/K = 1$ (1, 2), 2 (3, 4) и 5 (5, 6).

двух одинаковых взаимопроникающих сеток как функции сдвига фаз и зависимость времен релаксации от параметров системы K , K_{inter}^* , ζ , ζ_{inter} для разных ветвей сильно различаются. Одна из ветвей $\tau_1(\theta) = 1/\lambda_1(\theta)$, как отмечалось ранее, так же как и для отдельной бесконечной, однородной сетки простирается до бесконечно больших времен ($\tau_1(0) = 1/\lambda_1(0) \rightarrow \infty$), а другая заключена в конечном интервале времен при изменении θ_1 , θ_2 , θ_3 в интервале $0 \dots \pi$.

В отличие от отдельной сетки в модели 1 времена релаксации зависят не только от величины $1 - X(\theta) = (1/3)(3 - \cos(\theta_1) - \cos(\theta_2) - \cos(\theta_3))$, но и от произведений $(\cos(\theta_1/2) \cos(\theta_2/2) \cos(\theta_3/2))$, и являются более сложной функцией от θ_1 , θ_2 , θ_3 . Поэтому для наглядности будут приведены зависимости $\tau_{1,2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 1/\lambda_{1,2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ при условии $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$ вдоль определенного пути в трехмерном пространстве (при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta \ll \pi$).

В модели 1 времена противофазных движений ($\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \pi$) для обеих ветвей релаксационного спектра совпадают:

$$\begin{aligned} 1/\tau_{1,2} &= \lambda_{1,2} = \\ &= (2K/\zeta)[6 + 4K_{inter}^*/K] / [1 + 8\zeta_{inter}/\zeta] = \quad (6) \\ &= (6/\tau_0)[1 + 2/3K_{inter}^*/K] / [1 + 8\zeta_{inter}/\zeta] \end{aligned}$$

Спектр времен ветви крупномасштабных движений ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx \theta_3 \rightarrow 0$), характеризуемый величиной λ_1 (с точностью до членов второго порядка малости по $\theta_1, \theta_2, \theta_3$, описывается зависимостью вида:

$$1/\tau_1(\theta) = \lambda_1(\theta) \approx (2K/\zeta)(1/2)(1 + K_{inter}^*/K)((\theta_1)^2 + (\theta_2)^2 + (\theta_3)^2), \quad (7)$$

что совпадает с зависимостью $1/\tau(\theta) = \lambda(\theta)$ в этой низкочастотной области спектра отдельной однородной сетки, у которой коэффициент трения узлов ζ совпадает с коэффициентом трения узлов обеих сеток рассматриваемой системы, а коэффициент упругости цепей между узлами соответствующей однородной сетки равен $K + K_{inter}^*$. Разложение $1/\tau(\theta) = \lambda(\theta)$ в уравнении (7) для коллективных крупномасштабных ветвей, простирающихся до $\tau \rightarrow \infty$, является общим для всех сеток 3-D.

Таким образом, для низкочастотной (крупномасштабной) ветви релаксационного спектра взаимопроникающих сеток наличие квазиупругого взаимодействия между сетками приводит к увеличению упругости в области самых больших времен на фактор $1 + K_{inter}^*/K$. Времена релаксации в этой области уменьшаются по сравнению с аналогичными временами отдельных сеток. Отметим, что (при пренебрежимо малом взаимном трении) малые времена первой ветви спектра при $\tau(\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \pi)$ также уменьшаются из-за влияния упругого межсеточного взаимодействия на фактор $1 + 2K_{inter}^*/3K$.

Вторая ветвь релаксационного спектра рассматриваемой модели отличается от первой не только тем, что она заключена в конечном интервале времен, но и тем, что все времена этой ветви зависят и от межсеточного квазиупругого взаимодействия, и от взаимного межсеточного трения. В частности, для второй ветви время τ_2 ($\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 0$), отвечающее наиболее крупномасштабному движению узлов сетки, определяется только константой квазиупругого взаимодействия и суммарным трением:

$$1/\tau_2(0) = \lambda_2(0) = 16K_{inter}^*/(\zeta + 16\zeta_{inter})$$

В суммарное трение для второй ветви включается трение о растворитель и взаимное трение узлов взаимопроникающих сеток с соответствующими вкладками: $\zeta + 16\zeta_{inter}$.

В рассматриваемом случае, когда $\zeta_{inter} = 0$, а K_{inter}^*/K порядка единицы или немного больше, узкий спектр времен второй ветви "встроен" в простирающийся до $\tau \rightarrow \infty$ широкий спектр первой ветви (рис. 4, кривые 1 и 2), поскольку соседние ячейки взаимопроникающих сеток не могут разойтись на расстояния, существенно превыша-

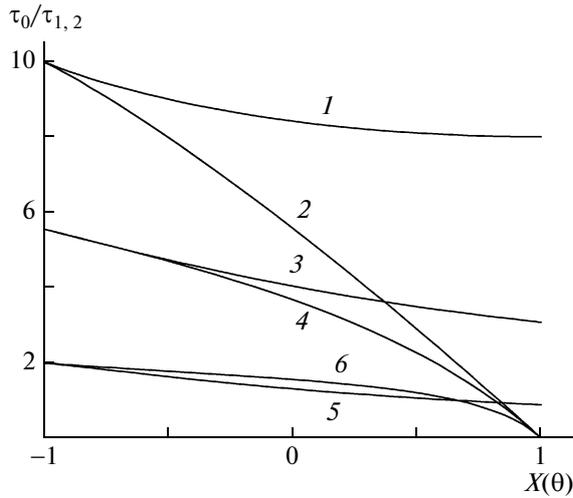


Рис. 5. Зависимости обратных времен релаксации $\tau_0/\tau_{1,2}$ модели 1 от $X(\theta) = (1/3)(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)$ при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta$ и разных значениях константы межцепного трения $\zeta_{inter}/\zeta = 0$ (1, 2), 0.1 (3, 4) и 0.5 (5, 6) при фиксированном $K_{inter}^*/K = 1$.

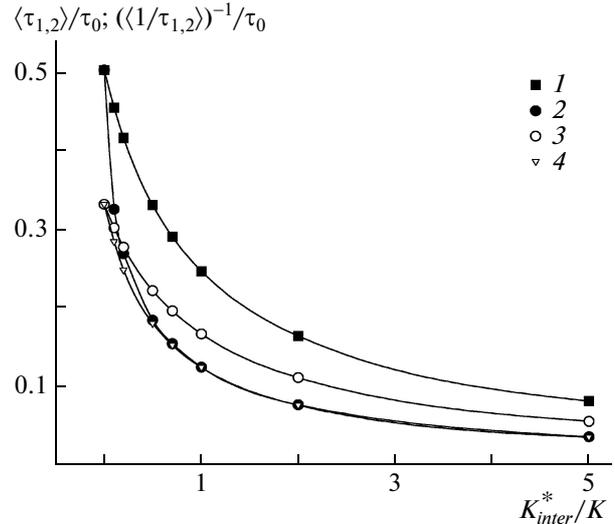


Рис. 6. Зависимости средних $\langle\tau_{1,2}\rangle/\tau_0$ (кривые 1, 2) и средних обратных времен релаксации $\langle(1/\tau_{1,2})\rangle^{-1}/\tau_0$ (кривые 3, 4) обеих ветвей спектра модели 1 от константы квазиупругого взаимодействия K_{inter}^*/K при отсутствии межцепного трения ($\zeta_{inter} = 0$): 1 – $\langle\tau_1\rangle/\tau_0$, 2 – $\langle\tau_2\rangle/\tau_0$, 3 – $(1/\langle\tau_1\rangle)/\tau_0$ и 4 – $(1/\langle\tau_2\rangle)/\tau_0$.

ющие среднеквадратичные размеры ячеек. В случае $K_{inter}^*/K \gg 1$ обе ветви совпадают только в $\theta = \pi$, а все остальные времена второй ветви меньше, чем $\tau(\pi)$ (рис. 4, кривые 5 и 6). Влияние взаимного трения на времена релаксационного спектра при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$ показано на рис. 5. Как видно, с ростом ζ_{inter} при $K_{inter}^*/K = 1$ времена $\tau_{1,2}$ ($\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta$) увеличиваются. Но если при малом ζ_{inter} времена высокочастотной ветви τ_2 меньше, чем времена низкочастотной τ_1 во всем диапазоне изменения $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$, то при дальнейшем росте ζ_{inter} в некотором интервале θ напротив $\tau_2 > \tau_1$ (рис. 5, кривые 5 и 6).

Если сравнивать крупномасштабную ветвь релаксационного спектра рассматриваемой системы со спектром отдельной однородной сетки с упругой константой $K_{eff} = K + K_{inter}^*$ и с коэффициентом трения узлов ζ , то для этой отдельной сетки значение самого короткого времени релаксации определялось бы выражением

$$1/\tau(\pi) = \lambda(\pi) = 6K_{eff}/\zeta = (6/\tau_0) [1 + K_{inter}^*/K] \quad (8)$$

В случае $K_{inter}^*/K = 1$ это время релаксации, отвечающее противофазным движениям соседних узлов (ячеек) для отдельной сетки с константой упругости $(K + K_{inter}^*)$, меньше, чем такое же время для модели 1 системы взаимопроникающих сеток в $(6/5)(1 + 8\zeta_{inter}/\zeta)$ раз. При отсутствии эффектов взаимного трения ($\zeta_{inter} = 0$) $\tau(\pi)$ для однородной

сетки с упругой константой K_{eff} и $\tau(\pi)$ для моделируемой системы различались бы всего в 1.2 раза. Таким образом, в первом приближении поведение низкочастотной ветви спектра времен релаксации моделируемой системы при указанных значениях параметров может быть описано как поведение релаксационного спектра однородной сетки с эффективной константой упругости $K_{eff} = K + K_{inter}^*$.

Для среднего обратного времени первой ветви релаксационного спектра для модели 1 при пренебрежении взаимным трением согласно уравнению (5) получаем выражение $\langle 1/\tau_1 \rangle = (1/\tau_0)[3 + (4K_{inter}^*/K)(1 - 8/\pi^3)]$. Для другой ветви $\langle 1/\tau_2 \rangle = (1/\tau_0)[3 + (4K_{inter}^*/K)(1 + 8/\pi^3)]$. Ранее было показано, что для каждой из взаимопроникающих сеток при отсутствии упругого взаимодействия между ними $\langle 1/\tau \rangle = 3/\tau_0$ (среднее обратное время равно $1/\langle 1/\tau \rangle = \tau_0/3$). Таким образом, при “включении” этого взаимодействия величины $\langle 1/\tau_1 \rangle$ и $\langle 1/\tau_2 \rangle$ растут, соответственно средние обратные времена $1/\langle 1/\tau_{1,2} \rangle$ уменьшаются (рис. 6). При росте упругого взаимодействия скорость падения среднего обратного времени второй ветви больше, чем первой. Наличие взаимного межсечного трения приводит к увеличению средних обратных времен обеих ветвей (рис. 7).

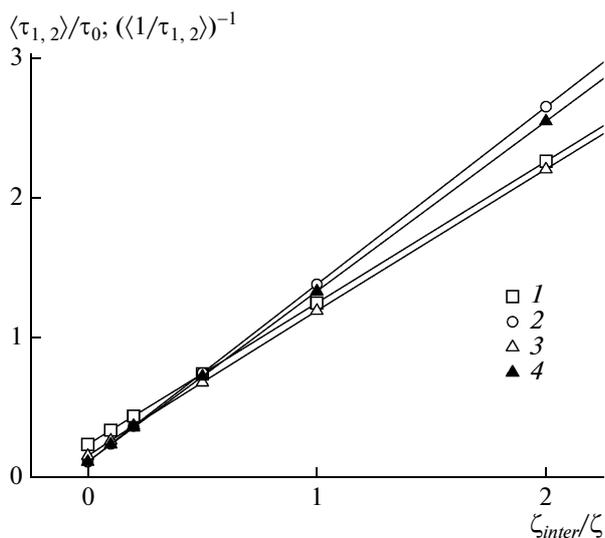


Рис. 7. Зависимости средних $\langle \tau_{1,2} \rangle / \tau_0$ (кривые 1, 2) и средних обратных времен $(\langle 1/\tau_{1,2} \rangle)^{-1} / \tau_0$ (кривые 3, 4) обеих ветвей спектра модели 1 при $K_{inter}^*/K = 1$ от константы межцепного трения ζ_{inter}/ζ : 1 – $\langle \tau_1 \rangle / \tau_0$, 2 – $\langle \tau_2 \rangle / \tau_0$, 3 – $(1/\langle \tau_1 \rangle) / \tau_0$ и 4 – $(1/\langle \tau_2 \rangle) / \tau_0$.

Если $\zeta_{inter} = 0$, то отношение $(\langle 1/\tau_2 \rangle / \langle 1/\tau_1 \rangle) \geq 1$, а при $\zeta_{inter} > 0$ это отношение зависит от значений K_{inter}^*/K и ζ_{inter}/ζ . Например, при $K_{inter}^*/K = 1$ и $\zeta_{inter}/\zeta = 0.1$ отношение $(\langle 1/\tau_2 \rangle / \langle 1/\tau_1 \rangle) > 1$, а при $\zeta_{inter}/\zeta = 0.5$ отношение $(\langle 1/\tau_2 \rangle / \langle 1/\tau_1 \rangle) < 1$.

Для модели 1 взаимопроникающих сеток средние времена $\langle \tau_1 \rangle$ и $\langle \tau_2 \rangle$ для первой и второй ветвей при отсутствии взаимного трения меньше, чем $\langle \tau \rangle$ для отдельной сетки. Так, при $K_{inter}^*/K = 1$, оценка средних времен согласно уравнению (5) приводит к следующим значениям: $\langle \tau_1 \rangle \approx 0.25\tau_0$ и $\langle \tau_2 \rangle \approx 0.125\tau_0$ (тогда как для отдельных не взаимодействующих сеток $\langle \tau \rangle \approx 0.5\tau_0$) и при дальнейшем росте упругого взаимодействия средние времена $\langle \tau_1 \rangle$, $\langle \tau_2 \rangle$ падают (рис. 6). Напротив, при наличии взаимного трения и среднеобратное, и среднее время для рассматриваемой системы растут с увеличением взаимного трения (рис. 7), а отношение $\langle \tau_1 \rangle / \langle \tau_2 \rangle$, большее единицы при сравнительно малом взаимном трении ($\zeta_{inter}/\zeta \approx 0.1$), меняется на обратное при большем взаимном трении ($\zeta_{inter}/\zeta \geq 0.5$). Однако указанная разница невелика. Изменение соотношения связано с тем, что взаимное трение сильнее влияет на времена конечной второй ветви, чем на времена бесконечной коллективной первой ветви.

Релаксационный спектр модели 2

Уравнения движения (в проекции на ось x) для узлов взаимодействующих взаимопроникающих сеток для модели 2 имеют вид:

$$\begin{aligned} \zeta \frac{d}{dt}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)}) + \zeta_{inter} \frac{d}{dt}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)}) + K_{inter}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)}) + K(6x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha+1,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta+1,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma+1}^{(1)}) + K_{inter}^*(6x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha+1,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta+1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma+1}^{(2)}) = 0 \\ \zeta \frac{d}{dt}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)}) + \zeta_{inter} \frac{d}{dt}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)}) + K_{inter}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)}) + K(6x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha-1,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha+1,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta-1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta+1,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma-1}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma+1}^{(2)}) = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь K_{inter} описывает сильное квазиупругое взаимодействие между наиболее сблизившимися узлами взаимопроникающих сеток; K_{inter}^* – эффективная константа квазиупругого взаимодействия между узлом одной сетки (первой или второй) и шестью следующими за ближайшими узлами другой (второй или первой).

Так же как и для модели 1, решение уравнений (9) представляется в виде $x^{(1,2)} \sim A_{1,2} \exp[i(\alpha\theta_1 + \beta\theta_2 + \gamma\theta_3) - \lambda t]$:

$$\begin{aligned} -\lambda \zeta x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - \lambda \zeta_{inter}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)}) + 2K(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3)x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} + K_{inter}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)}) + 2K_{inter}^*(3x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)}(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)) = 0 \\ -\lambda \zeta x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - \lambda \zeta_{inter}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)}) + 2K(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3)x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} + K_{inter}(x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)}) + 2K_{inter}^*(3x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(2)} - x_{\alpha,\beta,\gamma}^{(1)}(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)) = 0, \end{aligned} \quad (10)$$

что приводит к двум наборам собственных значений $\lambda_{1,2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ и отвечает двум ветвям релаксационного спектра $\tau_{1,2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = 1/\lambda_{1,2}(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$, где τ_1 и τ_2 – времена релаксации обеих ветвей.

Одна из ветвей является крупномасштабной (λ_1), и ее спектр простирается до самых больших времен коллективных движений сетчатой системы при $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 \rightarrow 0$, $\tau_1 \rightarrow \infty$, а вторая (λ_2) состоит из набора конечных времен, отвечающих взаимным движениям двух сеток. Физический смысл обеих ветвей такой же, как и в модели 1, а времена релаксации для обеих ветвей модели 2 определяются из выражений:

$$1/\tau_1(\theta) = \lambda_1(\theta) = (2K + 2K_{inter}^*)(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3)/\zeta$$

$$1/\tau_2(\theta) = \lambda_2(\theta) = \frac{2K_{inter} + 2K(3 - \cos\theta_1 - \cos\theta_2 - \cos\theta_3) + 2K_{inter}^*/K(3 + \cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)}{\zeta + 2\zeta_{inter}} \quad (11)$$

Анализ спектра времен релаксации $\tau = 1/\lambda$ для модели 2 как функции вязкоупругих параметров системы удобно проводить, вводя величину $X(\theta) = (1/3)(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)$, которая меняется от -1 до $+1$ при любых сочетаниях сдвигов фаз $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. На рис. 8 показано изменение обратных времен релаксации $1/\tau = \lambda$ (как функций $X(\theta)$) для двух ветвей спектра при росте ζ_{inter} и фиксированных значениях K_{inter} и K_{inter}^* . Ветвь релаксационного спектра $\lambda_1(X(\theta))$, описывающая коллективные крупномасштабные движения, полностью совпадает с релаксационным спектром отдельной сетки с эффективным параметром упругости $K_{eff} = K + K_{inter}^*$ и не зависит от взаимного трения. Вторая ветвь $\lambda_2(X(\theta))$, в рамках предложенной модели, зависит и от взаимодействия сблизившихся и сильно зацепленных узлов пересекающихся сеток, и от взаимодействия между узлом одной сетки с шестью более удаленными узлами другой сетки, а также от взаимного трения сильно сблизившихся узлов разных сеток. Ветвь крупномасштабных движений описывается линейной зависимостью $\lambda_1(X) = 1/\tau_1(X)$ в интервале изменения $\lambda_1(\pi) = 1/\tau_1(\pi)$ и $\lambda_1 = 0$.

Если взаимодействие, характеризуемое константой K_{inter}^* , пренебрежимо мало ($K_{inter}^* \approx 0$) и взаимное трение отсутствует, то зависимость $\lambda_1(X)$ для первой ветви совпадает с зависимостью $\lambda(X)$ для отдельной однородной сетки, а зависимость $\lambda_2(X)$ также линейна и определяется взаимной упругостью K_{inter} сблизившихся узлов двух сеток. В отличие от первой ветви величина $1/\tau_2 = \lambda_2(X(0))$ в точке $X(0) = 1$ не равна 0, т.е. время $\tau_2(X(0))$ конечно. При заданном значении $X(\theta)$ времена второй ветви меньше времен первой. Однако при $K_{inter}^*/K < 5$ минимальное значение $\lambda_2(0)$ может стать меньше, чем $\lambda_1(\pi)$. В этом случае обе ветви содержат не только разные, но и одинаковые времена релаксации, совпадающие в области сравнительно малых τ , т.е. происходит частичное наложение спектров времен релаксации от двух ветвей, и в функцию распределения для одного и того же времени дают вклад обе ветви релаксационного спектра. Напротив, при $K_{inter}^*/K > 5$ обе ветви релаксационного спектра не содержат одинаковых времен и (в шкале $\log \tau$) появляются две отдельные области релаксационного спектра (рис. 9).

Увеличение квазиупругого взаимодействия одного из выделенной пары узлов с другими, бо-

лее удаленными узлами “чужой сетки” ($K_{inter}^* > 0$), может привести к тому, что значения малых времен ветви крупномасштабных движений $\tau_1(\pi) = 1/\lambda_1(\pi)$ станут меньше малых времен второй ветви $\tau_2(\pi) = 1/\lambda_2(\pi)$ (рис. 10, кривые 5 и 6). При наличии взаимного трения этот эффект еще более усиливается. В этом случае ветви также пересекаются в определенном интервале времен и вклад в функцию распределения для одного и того же времени дают обе ветви. Заметим, что при значениях $K_{inter}^* = K$ все времена второй ветви одинаковы, не зависят от сдвига фаз и определяются только взаимным трением, т.е. возникает очень узкий высокочастотный релаксационный спектр (рис. 8, кривые 2, 3 и 4).

Рассмотрим более детально особенности спектра модели 2 по сравнению с моделью 1. Для модели 2 малые времена $\tau(\pi)$ ветвей крупномасштабных и мелкомасштабных движений в общем случае не совпадают: $\lambda_1(\pi) = 1/\tau_1(\pi) = 12(K + K_{inter}^*)/\zeta$, $\lambda_2(\pi) = 1/\tau_2(\pi) = (12K + 2K_{inter}^*)/(\zeta + 2\zeta_{inter})$. Время $\tau_1(\pi)$ для первой ветви определя-

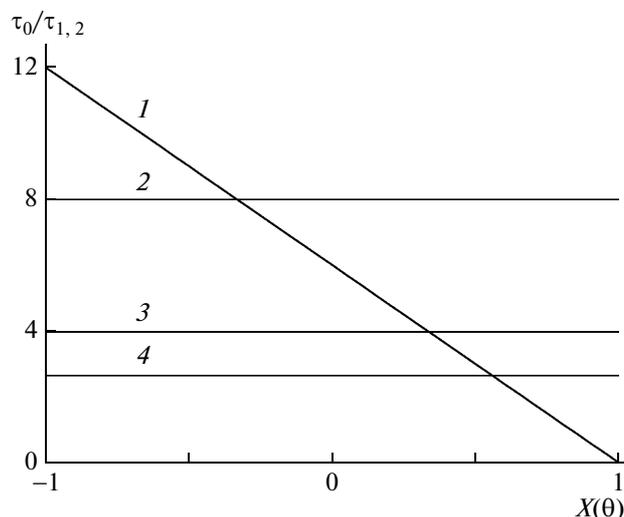


Рис. 8. Зависимости обратных времен релаксации $\tau_0/\tau_{1,2}$ обеих ветвей спектра модели 2 от величины $X(\theta) = (1/3)(\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)$ при фиксированных значениях упругих констант $K_{inter}^*/K = 2$ и $K_{inter}^*/K = 1$ и различных величинах константы межцепного трения ζ_{inter}/ζ : 1 – τ_0/τ_1 при любом ζ_{inter} , 2 – τ_0/τ_2 при $\zeta_{inter} = 0$, 3 – τ_0/τ_2 при $\zeta_{inter}/\zeta = 0.5$ и 4 – τ_0/τ_2 при $\zeta_{inter}/\zeta = 1$.

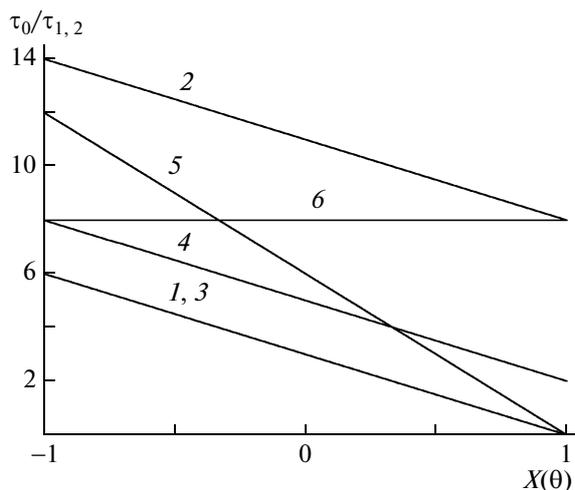


Рис. 9. Зависимости обратных времен релаксации $\tau_0/\tau_{1,2}$ обеих ветвей спектра модели 2 от $X(\theta)$ при отсутствии межцепного трения ($\zeta_{inter} = 0$) и при разных значениях квазиупругих констант K_{inter} и K_{inter}^* : 1, 2 – τ_0/τ_1 , τ_0/τ_2 при $K_{inter}/K = 8$, $K_{inter}^*/K = 0$; 3, 4 – τ_0/τ_1 , τ_0/τ_2 при $K_{inter}/K = 2$, $K_{inter}^*/K = 0$ и 5, 6 – τ_0/τ_1 , τ_0/τ_2 при $K_{inter}/K = 2$, $K_{inter}^*/K = 1$.

ется собственной упругостью K сетки и взаимодействием с шестью чужими соседями (K_{inter}^*), но не зависит от взаимодействия с сближившимся узлом другой сетки, т.е. от K_{inter} , и от взаимного трения. Это самое малое время крупномасштабной ветви отличается от соответствующего времени отдельной сетки на фактор $6K_{inter}^*/K$, т.е. в меру вклада взаимодействия узла одной сетки с шестью сравнительно удаленными чужими узлами. Время $\tau_2(\pi)$ второй ветви зависит от собственной упругости и от квазиупругого взаимодействия и взаимного трения сближившихся узлов чужих сеток. Поведение ветви крупномасштабных коллективных движений в области $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \rightarrow 0$, т.е. при $X(\theta) \rightarrow 1$ для модели 2 аналогично поведению той же ветви для модели 1:

$$\lambda_1 \approx ((K + K_{inter}^*)/\zeta)((\theta_1)^2 + (\theta_2)^2 + (\theta_3)^2)$$

Зависимость времени синфазных движений второй ветви от параметров системы имеет вид:

$$\lambda_2(0) = 1/\tau_2(0) = (12K_{inter}^* + 2K_{inter})/(\zeta + 2\zeta_{inter})$$

Отношение предельных времен второй ветви определяется упругими взаимодействиями:

$\tau_2(0)/\tau_2(\pi) = (12K + 2K_{inter})/(12K_{inter}^* + 2K_{inter})$ и не зависит от взаимного трения. Из физического смысла модели 2 следует, что взаимодействие удаленных узлов соседних сеток отвечает условию:

$$K_{inter}^*/K \leq 1. \text{ Отсюда } \tau_2(0)/\tau_2(\pi) \geq 1.$$

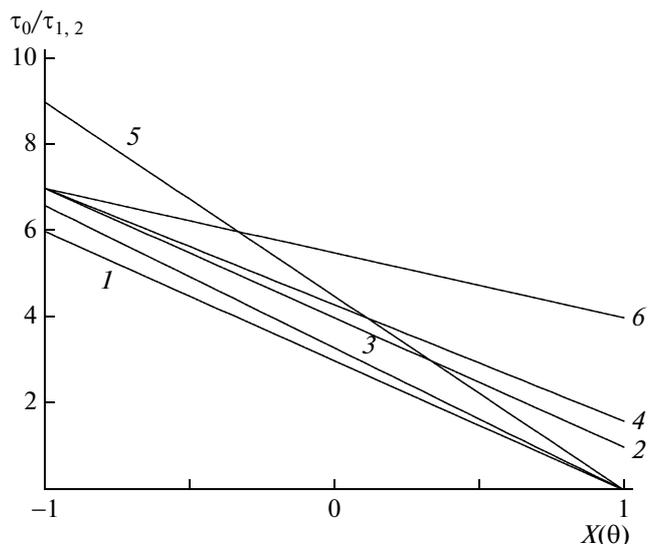


Рис. 10. Зависимости обратных времен релаксации $\tau_0/\tau_{1,2}$ обеих ветвей спектра модели 2 от $X(\theta)$ при фиксированном $K_{inter}/K = 1$ и $\zeta_{inter} = 0$ и при переменной величине K_{inter}^*/K : 1, 2 – τ_0/τ_1 , τ_0/τ_2 при $K_{inter}^*/K = 0$; 3, 4 – τ_0/τ_1 , τ_0/τ_2 при $K_{inter}^*/K = 0.1$ и 5, 6 – τ_0/τ_1 , τ_0/τ_2 при $K_{inter}^*/K = 0.5$.

Величина $\langle 1/\tau_1 \rangle$ для первой ветви модели 2, согласно уравнению (5), имеет вид: $\langle 1/\tau_1 \rangle = (6K + 6K_{inter}^*)/\zeta = (1/\tau_0)3(1 + K_{inter}^*/K)$. Для второй ветви соответственно: $\langle 1/\tau_2 \rangle^{-1} = (6K + 6K_{inter}^*)/(\zeta + 2\zeta_{inter}) + 2K_{inter}/(\zeta + 2\zeta_{inter}) = (1/\tau_0)[3 + 3K_{inter}^*/K + K_{inter}/K]/(1 + 2\zeta_{inter}/\zeta)$.

Среднее время $\langle 1/\tau_1 \rangle^{-1}$ для модели 2, описывающее высокочастотные движения взаимопроникающих сеток, не зависит от взаимного трения (рис. 11), а его значение меньше аналогичного времени отдельной сетки в меру отклонения величины $1 + K_{inter}^*/K$ от единицы (рис. 12). В случае пренебрежимо малого взаимного трения ($\zeta_{inter} = 0$) величина $\langle 1/\tau_2 \rangle^{-1}$ также уменьшается в меру отклонения от единицы выражения $1 + K_{inter}^*/K + K_{inter}/3K$.

В предельном случае $K_{inter}^*/K = 0$ значение этого фактора определяется только величиной взаимодействия сближившихся узлов разных сеток K_{inter} и при увеличении взаимодействия $\langle 1/\tau_2 \rangle^{-1}$ становится существенно меньше величины $\langle 1/\tau_1 \rangle^{-1}$, которая совпадает в этом случае (при $K_{inter}^* = 0$) со средним обратным временем отдельной сетки $\langle 1/\tau_1 \rangle^{-1}/\tau_0 = 1/3$ (рис. 13). Наличие вза-

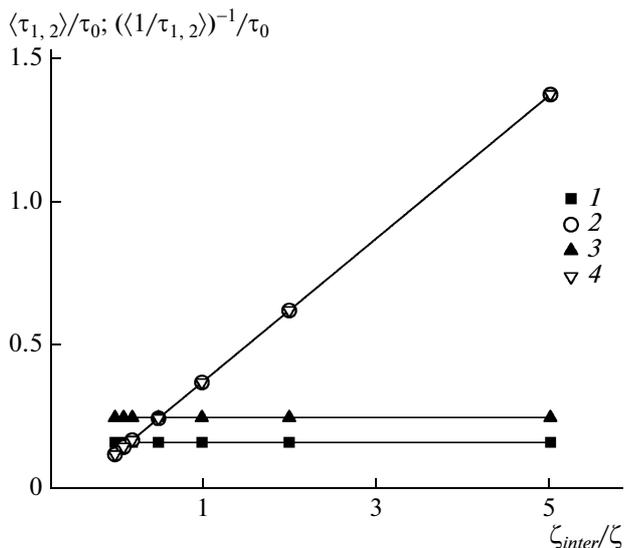


Рис. 11. Зависимости средних $\langle \tau_{1,2} \rangle / \tau_0$ и средних обратных $\langle (1/\tau_{1,2}) \rangle^{-1} / \tau_0$ времен релаксации (в единицах τ_0) для двух ветвей спектра модели 2 от величины межцепного трения при фиксированных значениях $K_{inter}/K = 2$ и $K_{inter}^*/K = 1$: 1 – $\langle (1/\tau_1) \rangle^{-1} / \tau_0$, 2 – $\langle \tau_1 \rangle / \tau_0$, 3 – $\langle (1/\tau_2) \rangle^{-1} / \tau_0$ и 4 – $\langle \tau_2 \rangle / \tau_0$.

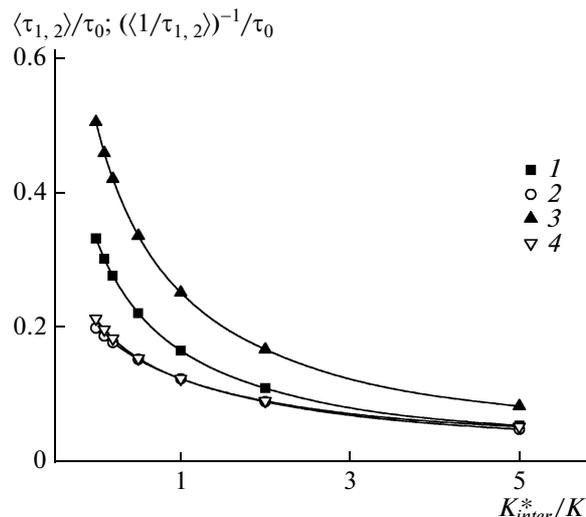


Рис. 12. Зависимости средних $\langle \tau_{1,2} \rangle / \tau_0$ и средних обратных $\langle (1/\tau_{1,2}) \rangle^{-1} / \tau_0$ времен релаксации для двух ветвей спектра модели 2 от K_{inter}^* / K при фиксированном значении параметров $K_{inter}/K = 2$ и $\zeta_{inter} = 0$: 1 – $\langle (1/\tau_1) \rangle^{-1} / \tau_0$, 2 – $\langle (1/\tau_2) \rangle^{-1} / \tau_0$, 3 – $\langle \tau_1 \rangle / \tau_0$ и 4 – $\langle \tau_2 \rangle / \tau_0$.

имного трения увеличивает средние обратные времена высокочастотных движений $\langle 1/\tau_2 \rangle^{-1}$ и их отличие от величины $\tau_0/3$ для отдельной сетки и от $\langle 1/\tau_1 \rangle^{-1}$. В случае $\zeta_{inter}/\zeta > (K_{inter}/3K)/(1 + K_{inter}^*/K)$ время $\langle 1/\tau_2 \rangle^{-1}$ для второй ветви становится даже больше, чем для аналогичной величины первой ветви. Так, при значениях $K_{inter}^* \approx K_{inter}/2 \approx K$ при условии $\zeta_{inter}/\zeta > 1/6$, т.е. при сравнительно малом взаимном трении, $\langle 1/\tau_2 \rangle^{-1}$ больше $\langle 1/\tau_1 \rangle^{-1}$ (рис. 11).

Среднее время $\langle \tau_1 \rangle$ для модели 2 (рис. 13) при наличии только упругого взаимодействия (K_{inter}) сближившихся узлов ($\zeta_{inter} = 0, K_{inter}^* = 0$) совпадает со средним временем отдельной сетки, равным $\langle \tau \rangle / \tau_0 = 0.505$, а время $\langle \tau_2 \rangle$ монотонно убывает с ростом K_{inter} . При появлении дополнительного взаимодействия узла одной сетки с шестью узлами другой сетки (но при отсутствии взаимного трения) $\langle \tau_1 \rangle$ и $\langle \tau_2 \rangle$ убывают по сравнению со средним временем отдельной сетки (рис. 12). При заданных значениях упругих констант K_{inter} и $K_{inter}^* \neq K$ и увеличении взаимного трения значения $\langle \tau_1 \rangle$ не зависят от его величины, а $\langle \tau_2 \rangle$ возрастает (рис. 11).

Поскольку, как отмечалось ранее, для модели 2 при некоторых значениях параметров взаимодей-

ствия разные ветви релаксационного спектра не пересекаются в шкале времен, то появляются отдельные пики в спектре времен релаксации, что может, например, проявиться в частотных зави-

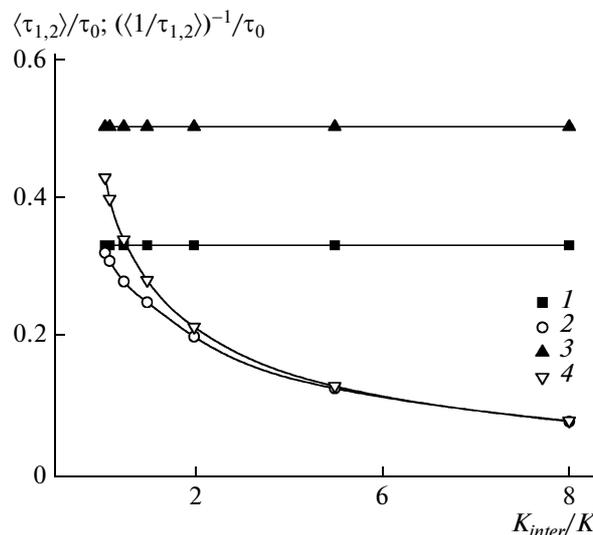


Рис. 13. Зависимости средних $\langle \tau_{1,2} \rangle / \tau_0$ и средних обратных $\langle (1/\tau_{1,2}) \rangle^{-1} / \tau_0$ времен релаксации для двух ветвей спектра модели 2 от константы квазиупругого взаимодействия сближенных узлов K_{inter} / K при $K_{inter}^* = 0$ и $\zeta_{inter} = 0$: 1 – $\langle (1/\tau_1) \rangle^{-1} / \tau_0$, 2 – $\langle (1/\tau_2) \rangle^{-1} / \tau_0$, 3 – $\langle \tau_1 \rangle / \tau_0$ и 4 – $\langle \tau_2 \rangle / \tau_0$.

симостях модуля потерь одинаковых взаимопроникающих сеток. Для модели I отдельные пики в спектре времен релаксации могут появиться только при сочетании больших K_{inter}^* и малых ζ_{inter} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изложенного выше следует, что даже в случае одинаковых взаимопроникающих сеток суммарный релаксационный спектр отличается от простого наложения спектров двух сеток из-за дополнительных квазиупругих взаимодействий, обусловленных эффектом зацеплений соседних ячеек этих сеток и их взаимным трением. Квазиупругие взаимодействия сеток в среднем ускоряют релаксационные процессы по сравнению с процессами для отдельных сеток. В то же время взаимное трение одинаковых сеток ведет к замедлению релаксационных процессов в отличие от невзаимодействующих сеток.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Interpenetrating Polymer Networks. Advances in Chemistry Ser. № 293 / Ed. by D. Klemperer, H.L. Spierling, L.A. Utracki. Washington: Am. Chem. Soc., 1994.
2. INPs Around the World—Science and Engineering / Ed. by S.C. Kim, L.H. Sperling. New York: Wiley, 1997.
3. Hill D.J.T., Perra M.C.S., Pomery P.J. // Polymer. 1998. V. 39. № 21. P. 5075.
4. Mamun C.K. // Superlattices Microstruct. 1998. V. 23. № 5. P. 1107.
5. Kanapitsas A., Pissis P., Karabanova L., Sergeeva L., Apekis L. // Polym. Gels Network. 1998. V. 6. № 2. P. 83.
6. Rogovina L.Z., Dembo A.T., Sharma P.R.S., Frisch H.L., Schulz M. // Polymer. 2000. V. 41. № 8. P. 2893.
7. Kim D., Park K. // Polymer. 2004. V. 45. № 1. P. 189.
8. Nakanishi H., Satoh M., Norisuye T., Tran-Cong-Miyata Q. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 23. P. 8495.
9. Babkina N., Lipatov Yu., Alekseeva T. // Mechan. Comp. Mater. 2006. V. 42. № 4. P. 385.
10. Lipatov Yu.S. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 9. P. 1721.
11. Kiguchi T., Bota H., Matsumoto A. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 22. P. 8249.
12. Michal'chuk V.M., Nikolaevskii A.N., Maklakov L.I., Lipatov Yu.S. // Polymer. 2001. V. 42. № 4. P. 1691.
13. Cheu H.R., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. 2003. V. 28. № 3. P. 629.
14. Yoo S.H., Cohen C., Hui C.-Y. // Polymer. 2006. V. 47. № 17. P. 6226.
15. Lim A.R., Schueneman G.T., Novak B.M. // Solid State Commun. 1999. V. 109. № 7. P. 465.
16. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // Докл. АН СССР. 1948. Т. 62. № 1. С. 239.
17. Rouse P.E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 7. P. 1272.
18. Ham J.S. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 3. P. 625.
19. Готлиб Ю.Я., Салухов К.М. // Акуст. журн. 1963. Т. 9. № 3. P. 301.
20. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5756.
21. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6578.
22. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya., Kilian H.-G. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 7. P. 388.
23. Gurtovenko A.A., Gotlib Yu.Ya. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 14. P. 6785.
24. Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 8. P. 898.
25. Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P. // Macromol. Theory Simul. 2004. V. 13. № 4. P. 303.
26. Toshchevnikov V.P., Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Shevelev V.A. // Macromol. Symp. 2005. V. 220. № 1. P. 139.
27. Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P., Shevelev V.A. // Appl. Magn. Reson. 2006. V. 30. № 3–4. P. 657.
28. Gotlib Yu.Ya., Torchinskii I.A., Toshchevnikov V.P., Shevelev V.A. // Macromol. Symp. 2007. V. 252. № 1. P. 130.
29. Toshchevnikov V.P., Blumen A., Gotlib Yu.Ya. // Macromol. Theory Simul. 2007. V. 16. № 4. P. 359.
30. Gotlib Yu.Ya., Gurtovenko A.A. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 2. P. 523.
31. Gotlib Yu.Ya. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. № 8. P. 1531.
32. Ronca G., Allegra G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 10. P. 4090.
33. Готлиб Ю.Я. Некоторые проблемы теории релаксационных явлений в полимерных сетках при учете межсегментного трения. Препринт. Пушкино, 1981.
34. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 12. P. 5825.
35. Готлиб Ю.Я., Торчинский И.А., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 9. С. 1496.

УДК 541.64:539.2

МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ СОПОЛИМЕРОВ ВБЛИЗИ СЕЛЕКТИВНО АДсорБИРУЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ¹

© 2010 г. И. В. Нератова* .**, А. С. Павлов*, П. Г. Халатур***

*Тверской государственный университет

170002 Тверь, Садовый пер., 35

**Ulm University

Albert-Einstein-Allee, 47, D-89081 Ulm, Germany

***Учреждение Российской академии наук

Институт элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 06.10.2008 г.

Принята в печать 27.01.2009 г.

Предложена новая стратегия для конструирования ультратонких структурированных пленок с цилиндрическими микродоменами, ориентированными преимущественно перпендикулярно поверхности твердого субстрата. Подход основан на фазовом разделении бинарной смеси несовместимых композиционно-асимметричных блочных сополимеров, микрофазном разделении их блоков и селективной адсорбции одного из сополимеров на поверхности. Предпочтительно адсорбирующийся сополимер формирует на поверхности регулярный узор, играющий роль ориентирующей подложки для другой компоненты, которая доминирует в системе и образует гексагональную мезофазу в объеме пленки. Для проверки предложенной методологии выполнено мезоскопическое моделирование на основе динамического варианта теории функционала плотности. Показано, что в результате самоорганизации макромолекул морфология с перпендикулярно ориентированными микродоменами может быть термодинамически устойчивой для пленок с толщиной ~100 нм. Продемонстрировано, что геометрическая соразмерность параметров поверхностного узора и объемной мезофазы является одним из главных факторов, определяющих ориентацию цилиндрических микродоменов.

ВВЕДЕНИЕ

Самоорганизация блочных сополимеров представляет собой достаточно простой и дешевый способ создания высокоорганизованных функциональных наноматериалов [1–3]. С практической точки зрения особенно интересными являются наноструктурированные полимерные пленки с толщиной, сравнимой с характерными размерами отдельных блоков макромолекул [4]. Такие ультратонкие пленки могут быть получены при микрофазном разделении расплавов блоксополимеров вблизи поверхности твердых субстратов.

Функциональные свойства тонких полимерных пленок во многом определяются упорядоченностью их структуры — наличием периодичности в распределении микродоменов и отсутствием структурных дефектов [5]. В частности,

пленки, построенные из цилиндрически организованных микродоменов композиционно-асимметричных диблочных сополимеров, могут служить в качестве основы для конструирования разного рода микроэлектронных устройств, таких как наноконденсаторы, ячейки памяти и полевые транзисторы [6–10], а также как шаблоны для создания массивов квантовых наноточек, фотонных кристаллов и нанопроводников [11–19]. К сожалению, процессы самоорганизации блоксополимеров сами по себе обычно не приводят к требуемым тонкопленочным структурам с дальним порядком. Поэтому приходится прибегать к специальным технологическим способам воздействия на структуру.

Поскольку в прикладном отношении цилиндрически организованные (гексагональные) мезофазы наиболее перспективны, в последние годы предпринимаются значительные усилия, направленные на поиск методов воздействия на их структуру. Очевидно, что возможны два основных анизотропных мотива ориентации цилиндрических доменов относительно поверхности субстрата — параллельный и перпендикулярный. Хотя

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00385).

E-mail: irinna_n@yahoo.com (Нератова Ирина Владиславовна).

именно перпендикулярная ориентация длинных осей цилиндров является необходимой для практического применения [20–22], вблизи поверхности микрофазное разделение блок-сополимеров с асимметричным химическим составом приводит к параллельно ориентированным микродоменам [23].

Для направленного регулирования результирующей морфологии ультратонких пленок с цилиндрическими микродоменами было предложено несколько технологических приемов. Они включают действие ориентирующих электрических или механических полей [24–29], варьирование толщины пленки [30], прецизионное регулирование температурного градиента [31], контролируемое испарение растворителя [32, 33], модификацию поверхности субстрата [34]. Переориентация доменов в электрическом поле возможна только тогда, когда поле имеет очень высокую напряженность, а диэлектрическая проницаемость микродоменов, сформированных минорной и мажорной компонентами блок-сополимера, достаточно сильно различается. В некоторых случаях перпендикулярная ориентация может быть достигнута вблизи “нейтральной поверхности”, которая не обладает селективной адсорбционной способностью в отношении химически различных блоков макромолекулы. Такая, весьма экзотическая, ситуация реализуется путем химической пришивки случайных сополимеров к поверхности субстрата [35]. Наконец, желаемая перпендикулярная ориентация в принципе возможна при самоорганизации блок-сополимера вблизи поверхности с предварительно нанесенным узором (химически неоднородной), различные области которой селективно взаимодействуют с тем или иным блоком макромолекулы [36, 37].

Использование упорядоченных поверхностных узоров рассматривается в последние годы как наиболее перспективный путь регулирования морфологии полимерных пленок. В этом случае нанесенный на твердую поверхность двумерный “рисунок” может быть передан в объем полимерной пленки. Такой процесс принято называть реконструкцией поверхности.

Известно несколько подходов к созданию поверхностных узоров с заданным распределением химических неоднородностей. Традиционный метод основан на применении техники литографии. Разумеется, что в случае оптической литографии характерный масштаб “рисунка” ограничен длиной волны видимого света (~560 нм), что обычно существенно превышает размеры сегрегированных доменов типичных блок-сополимеров. Проекционная электронно-лучевая литография (например, технология SCALPEL) является более эффективным способом нанесения детального “рисунка” на поверхность резиста и произ-

водства наноразмерных фотошаблонов [38–41]. Однако надо отметить, что в целом существующие литографические схемы не слишком практичны для создания поверхностного узора с высокой регулярностью и не привлекательны из-за высокой стоимости и низкой производительности.

Известны экспериментальные попытки использовать самоорганизацию блок-сополимеров для нанесения узора на твердый субстрат. Например, Spatz с соавторами [42] показали, что возможно формирование весьма регулярного поверхностно-индуцированного наноузора в пленках сополимера, построенного из несовместимых блоков ПС и поли-2-винилпиридина. Такой процесс обусловлен сильной избирательной адсорбцией одного из блоков, который хорошо смачивает поверхность субстрата, тогда как другой слабо адсорбирующийся блок обладает существенно более низким смачиванием подложки [42]. В данной работе предлагается развитие этой методики для регулирования ориентации цилиндрических микродоменов в тонких пленках сополимеров.

Основная идея нашего подхода может быть сформулирована следующим образом. Рассматривается смесь двух слабо совместимых диблочных сополимеров АВ и СD. Предполагается, что один из них (например, АВ) плохо адсорбируется на поверхности твердого субстрата, тогда как другой сополимер (СD) хорошо смачивает поверхность. При понижении температуры или после удаления общего растворителя из системы происходит фазовое разделение смеси, в результате чего сополимер СD локализуется преимущественно вблизи поверхности, а сополимер АВ – в объеме пленки вдали от поверхности. Благодаря несовместимости блоков С и D в адсорбционном слое должно происходить их микрофазное разделение, приводящее к образованию структурированного узора, подобного наблюдавшемуся в работе [42]. Поскольку его химически различные области С и D селективно взаимодействуют с блоками А и В, они способны выступать в качестве направляющей основы при формировании микродоменной структуры в объемной фазе сополимера АВ. В частности, есть основания полагать, что в случае композиционно-асимметричных сополимеров при определенных условиях возможна взаимная “подстройка” объемной и поверхностной структур гексагонального типа, способствующая перпендикулярной ориентации цилиндрических микродоменов, построенных из минорной А-компоненты. Такая ситуация может реализоваться, если минорный блок сополимера АВ более совместим с минорной компонентой сополимера СD, чем с его другой (мажорной) компонентой.

Для проверки предлагаемого подхода мы выполнили мезоскопическое моделирование. Выбор именно такой методики определяется про-

странственными масштабами, типичными для рассматриваемых систем. Главная задача исследования состояла в ответе на вопрос, при каких условиях возможен переход от параллельно ориентированной цилиндрической фазы к цилиндрам, направленным вдоль нормали к поверхности?

МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Метод мезоскопического моделирования нацелен на предсказание типов и термодинамической стабильности структур, формируемых в сложных полимерных системах. В рамках данного подхода не рассматриваются взаимодействия на молекулярном уровне, а расчет ведется на больших временных масштабах (от $10-10^3$ мкс до миллисекунд) и масштабах длины порядка $10-10^3$ нм, т.е. на уровне крупных структурных единиц.

Принятая нами методика расчета основана на динамическом варианте теории среднеполевого функционала плотности. В отличие от методов микроскопического моделирования (таких, например, как методы Монте-Карло или молекулярной динамики), где вычисления проводятся для атомов или молекул, в мезоскопическом моделировании рассматривается поведение коллективных переменных — функций распределения плотностей и полей. В основе подхода лежит использование модели идеальной цепи, что оправдано при описании плотных полимерных систем (расплавов), построенных из гибкоцепных макромолекул [43].

Основная идея динамической теории функционала плотности, впервые детально развитой в работе [44], может быть сформулирована следующим образом. Динамика неравновесной системы подчиняется зависящему от времени уравнению Гинзбурга—Ландау. Чтобы найти химические потенциалы компонентов, используется специфический прием: предполагается, что на систему наложено некоторое гипотетическое внешнее поле, которое влияет на конформацию цепей и определяется самосогласованным образом. Задача состоит в том, чтобы проследить временную эволюцию плотности компонентов системы.

Для каждой компоненты α сополимера можно записать следующее диффузионное уравнение Ланжевена [45]:

$$\frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Lambda_\alpha \nabla^2 \frac{\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]}{\delta \phi_\alpha(\mathbf{r})} + \eta_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где $F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]$ — функционал свободной энергии, Λ_α — коэффициенты подвижности полимерных сегментов типа α , $\eta_\alpha(\mathbf{r}, t)$ — стохастический шум, распределение которого подчиняется флуктуационно-диссипативной теореме [45].

Функциональная производная $\delta F[\phi_\alpha(\mathbf{r})]/\delta \phi_\alpha(\mathbf{r})$ представляет собой парциальный химический потенциал $\mu_\alpha(\mathbf{r})$ компоненты α в точке \mathbf{r} . Движущей силой диффузионного потока является градиент химического потенциала. Поскольку в методе вводятся гипотетические внешние поля $\omega_\alpha(\mathbf{r})$, которые действуют на компоненту α и подбираются так, что в каждый момент времени t распределение плотности $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ отвечает равновесному состоянию, проблема вычисления химических потенциалов $\mu_\alpha(\mathbf{r})$ переформулируется в проблему вычисления внешних полей $\omega_\alpha(\mathbf{r})$, что делается в рамках стандартного метода самосогласованного среднего поля [46]. Важно отметить, что в данном приближении поля $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ влияют только на отдельно взятые цепи, но не на межмолекулярные взаимодействия. Поэтому они входят лишь в ту часть свободной энергии, которая относится к индивидуальным макромолекулам.

Как видно из уравнения (1), диффузия компонентов складывается из двух составляющих: собственно диффузионного потока и стохастической части. Первый вызван различием химических потенциалов в объеме системы и приводит систему в состояния, отвечающие глобальному или локальному минимуму свободной энергии. Случайный шум позволяет системе преодолевать небольшие энергетические барьеры.

В настоящей работе рассматривается бикомпонентный расплав двухблочных сополимеров АВ и CD, представляющих собой идеальные цепи длиной N_M статистических сегментов. В последующем изложении тип сополимера обозначается индексом М ($M = AB, CD$). Для идентификации химического типа сегментов служит индекс α ($\alpha = A, B, C, D$), так что композиционный состав сополимера определяется как $f_\alpha^{(M)} = N_\alpha^{(M)}/N_M$, где $N_\alpha^{(M)}$ — число сегментов типа α в макромолекуле типа М.

Предполагается, что система помещена в расчетную ячейку объема V с двумерными периодическими граничными условиями. В направлении оси z , перпендикулярной поверхности твердого субстрата, ячейка ограничена двумя непроницаемыми плоскостями $z = 0$ и $z = h$. Для любого сегмента i с координатами \mathbf{r}_i это обстоятельство учитывается с помощью функции $S(\mathbf{r}_i)$, принимающей значения, равные единице или нулю, в зависимости от того, находится или нет данный сегмент в объеме V

$$S(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r}_i \in V \\ 0 & \mathbf{r}_i \notin V \end{cases} \quad (2)$$

Если в системе присутствует n_M макромолекул каждого типа, их объемные доли составляют

$\phi_M = n_M \sum_{\alpha} v_{\alpha} N_{\alpha}^{(M)} / V$, где v_{α} – объем соответствующего сегмента. Далее предполагается, что все сегменты имеют одинаковый объем v .

Гамильтониан отдельной цепи может быть представлен в виде

$$H_0^{(M)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} k \sum_{i=1}^{N_M-1} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2, \quad (3)$$

или

$$H_0^{(M)}(\mathbf{r}) = -k_B T \ln \left\{ \prod_{i=1}^{N_M-1} \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1}| - a) \right\} \quad (4)$$

Первое определение отвечает стандартной модели гауссовой цепи, которая рассматривается как последовательность осцилляторов, связанных гармоническим потенциалом с силовой константой $k = 3k_B T / a^2$ ($a = v^{1/3}$ – равновесное расстояние между соседними в цепи сегментами). Выражение (4) соответствует модели свободносочлененной цепи (модель “складного аршина”), в которой связи между сегментами имеют строго фиксированную длину a .

В рассматриваемой системе на каждый сегмент i типа α с координатами \mathbf{r} действует внешнее поле $\omega_{\alpha}^{(i)}(\mathbf{r})$ (выражаемое далее в единицах $k_B T$). Следовательно, статистический вес макромолекулы типа M записывается в виде

$$w_M[\omega] = \frac{1}{Z_M[\omega]} e^{-\left[H_0^{(M)}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N_M} \omega_{\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) \right] / k_B T} \quad (5)$$

Здесь $Z_M[\omega]$ – статистическая сумма отдельной цепи

$$Z_M[\omega] = \frac{1}{\lambda^3 (2\pi a^3 / 3)^{3(N_M-1)/2}} \times \int_{V^{N_M}} e^{-\left[H_0^{(M)}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^{N_M} \omega_{\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) \right] / k_B T} \prod_{i=1}^{N_M} d\mathbf{r}_i, \quad (6)$$

λ – длина тепловой волны де Бройля.

Основная цель теории состоит в нахождении пространственного распределения плотности полимерных сегментов каждого типа $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ в занимаемом объеме. Поскольку функционалы плотности $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ и внешние поля $\omega_{\alpha}(\mathbf{r})$ взаимозависимы, их определение сводится к решению некоторой системы нелинейных уравнений. В методе самосогласованного среднего поля [46], в котором полимерная цепь обычно моделируется бесконечно тонкой нитью (непрерывной гауссовой траекторией) и, следовательно, $\omega_{\alpha}(\mathbf{r})$ является локальной функцией плотности, использование формализма интегралов по траекториям и известной декомпозиции Феймана–Каца приводит к системе связанных диффузионных уравнений Фоккера–

Планка [46]. Их решение дает в конечном итоге требуемое распределение плотности. Однако для более реалистичных (дискретных) моделей макромолекулы, описываемых гамильтонианом типа (3) или (4) и характеризующихся нелокальным взаимодействием звеньев, функционал плотности удобнее выразить непосредственно через соответствующие пропагаторы (функции Грина) [44, 47]:

$$\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{v n_M}{\lambda^3 Z_M[\omega]} \sum_{i=1}^{N_M} S(\mathbf{r}_i) \delta_{\alpha i} G_i(\mathbf{r}) \langle \tilde{G}_{i+1}(\mathbf{r}) \rangle \quad (7)$$

Здесь оператор $\delta_{\alpha i}$ “вырезает” из цепи сегменты требуемого типа ($\delta_{\alpha i} = 1$, если сегмент i принадлежит типу α , и $\delta_{\alpha i} = 0$ в противном случае), а прямые $G(\mathbf{r})$ и обратные $\tilde{G}(\mathbf{r})$ функции Грина, зависящие от $\omega_{\alpha}(\mathbf{r})$, даются рекуррентными соотношениями

$$G_i(\mathbf{r}) = S(\mathbf{r}_i) e^{-\omega_{\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) / k_B T} \langle G_{i-1}(\mathbf{r}) \rangle \quad \text{при } i = 1, \dots, N \quad (8)$$

$$\tilde{G}_i(\mathbf{r}) = S(\mathbf{r}_i) e^{-\omega_{\alpha}^{(i)}(\mathbf{r}) / k_B T} \langle \tilde{G}_{i+1}(\mathbf{r}) \rangle \quad \text{при } i = N, \dots, 1$$

с начальными условиями $G_0(\mathbf{r}) = \tilde{G}_{N+1}(\mathbf{r}) = 1$. Операторные угловые скобки означают интегральные свертки

$$\langle G_i(\mathbf{r}) \rangle \equiv \int g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G_{i-1}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$$

$$\langle \tilde{G}_i(\mathbf{r}) \rangle \equiv \int g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tilde{G}_{i+1}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (9)$$

в которых интегральное ядро $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ определяет вероятность реализации межсегментной связи данной длины в процессе теплового движения макромолекулы. Для моделей гауссовой (3) и свободносочлененной цепи (4) это ядро задается соответственно первым и вторым выражением в формуле

$$g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \begin{cases} \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} e^{-(3/2a^2)(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2} \\ \frac{1}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - a) \end{cases} \quad (10)$$

Статистическая сумма отдельной цепи, необходимая для вычисления функционала плотности (7), выражается через пропагаторы следующим образом:

$$Z_M[\omega] = \lambda^{-3} \int_V G_N(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \lambda^{-3} \int_V \tilde{G}_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11)$$

Уравнение (7) устанавливает однозначную взаимосвязь между $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ и $\omega_{\alpha}(\mathbf{r})$: если выбрана модель цепи (10) и задано внешнее поле $\omega_{\alpha}(\mathbf{r})$, не составляет труда найти распределение плотности компонентов системы.

Дальнейшая конкретизация модели предполагает выбор того или иного феноменологического выражения для свободной энергии системы $F[\phi, \omega]$.

Функцию $F[\phi, \omega]$ удобно представить как сумму двух частей – “идеального” вклада

$$F_0[\phi, \omega] = -k_B T \ln \frac{\prod_M Z_M^{n_M}[\omega]}{\prod_M n_M!} - \sum_{\alpha} \int \omega_{\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (12)$$

зависящего как от $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$, так и от $\omega_{\alpha}(\mathbf{r})$, и “неидеального” вклада

$$F_{inl}[\phi] = F_p[\phi] + F_s[\phi] + F_c[\phi], \quad (13)$$

который определяется только распределением плотности звеньев $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ и учитывает взаимодействие полимерных цепей друг с другом $F_p[\phi]$, их взаимодействие с поверхностью $F_s[\phi]$, а также эффекты, обусловленные конечной сжимаемостью системы $F_c[\phi]$. Для $F_p[\phi]$ в данной работе использовали выражение

$$F_p[\phi] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int \int \varepsilon_{\alpha\beta} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \phi_{\beta}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (14)$$

которое представляет собой усредненный потенциал $u_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \varepsilon_{\alpha\beta} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, характеризующий взаимодействие сегментов типа α и β , $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – энергетический параметр, связанный с параметром Флори–Хаггинса $\chi_{\alpha\beta}$ известным выражением [43]

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{1}{2\nu k_B T} (\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\beta\alpha} - \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon_{\beta\beta}) \quad (15)$$

Взаимодействие с поверхностями описывали аналогичным образом

$$F_s[\phi] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \int \int \varepsilon_{\alpha S} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (16)$$

где $\varepsilon_{\alpha S} g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – поверхностный потенциал $u_{\alpha S}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ с энергетическим параметром $\varepsilon_{\alpha S}$ ($\varepsilon_{\alpha S} \geq 0$), а функция $\phi_S(\mathbf{r})$ определяется как

$$\nu \phi_S(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & z \leq 0, z \geq h \\ 0 & 0 < z < h \end{cases} \quad (17)$$

Такой выбор предполагает, что потенциал взаимодействия полимер–поверхность $u_{\alpha S}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ имеет короткодействующий (контактный) характер: влияние поверхности возникает только тогда, когда любой полимерный сегмент “пытается” пересечь ограничивающие плоскости.

В отличие от стандартного приближения самосогласованного среднего поля [46] в методе динамической теории функционала плотности полимерный расплав обычно рассматривается как слабо сжимаемая система [44]. Это обстоятельство учитывается выражением

$$F_c[\phi] = \frac{1}{2} \kappa_T \nu^2 \int \left(\sum_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \bar{\phi}_{\alpha} \right)^2 d\mathbf{r} \quad (18)$$

Здесь $\bar{\phi}_{\alpha}$ – средняя плотность сегментов типа α в объеме системы, κ_T – параметр сжимаемости. Ра-

зумным выбором этого параметра является значение $\kappa_T/k_B T = 10$ [47, 48].

Чтобы систему диффузионных уравнений (1) сделать замкнутой, необходимо вычислить функциональные производные

$$\frac{\delta F[\phi, \omega]}{\delta \phi_{\alpha}} = -\omega_{\alpha} + \frac{\delta F_{inl}[\phi]}{\delta \phi_{\alpha}} \quad (19)$$

При определенных значениях потенциальных полей ω_{α} достигается условие равновесия $\delta F[\phi, \omega]/\delta \phi_{\alpha} = \text{const}$. В этом случае эволюция системы происходит только под воздействием теплового шума $\eta(\mathbf{r}, t)$.

Таким образом, в каждый момент времени t соотношения (1), (7) и (19) представляют собой систему взаимосвязанных уравнений относительно искомым функций $\phi_{\alpha}(\mathbf{r}, t)$ и $\omega_{\alpha}(\mathbf{r})$.

ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ И МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Как уже было сказано во Введении, рассматривали расплав двух диблочных сополимеров АВ и CD, образованных термодинамически несовместимыми сегментами. В расчетах варьировали долю сегментов С, f_C в образующем узор сополимере CD. Композиционный состав сополимера АВ оставался постоянным; доля минорной компоненты А была фиксированной при $f_A = 1/3$, что отвечает типичному сополимеру, способному формировать в расплаве гексагональную мезофазу [49, 50].

В настоящей работе мы ограничились рассмотрением гауссовой модели полимерной цепи (3), которой отвечает первое выражение в (10). Поскольку такая цепь представляет собой, по сути, бесконечно тонкую нить, нет смысла говорить о ее длине. Поэтому естественной мерой длины в системе является среднее расстояние между концами цепи $R = a(N-1)^{1/2}$ или, что более традиционно [46], средний радиус инерции $R_g = a\sqrt{(N-1)/6}$. Именно в единицах R_g сополимера АВ далее выражается любая длина.

Взаимодействия в системе (полимер–полимер $\alpha\dots\beta$ и полимер–поверхность $\alpha\dots S$) описывали потенциалами $u_{\alpha\beta}$ и $u_{\alpha S}$, энергетические параметры которых $\varepsilon_{\alpha\beta}$ и $\varepsilon_{\alpha S}$ непосредственно связаны с параметрами Флори–Хаггинса (15). В большинстве расчетов несовместимость сегментов сополимеров АВ и CD, а также перекрестные взаимодействия блоков задавали следующими значениями параметров Флори–Хаггинса: $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BD} = 2$ и $\chi_{CD} = \chi_{AD} = \chi_{BC} = 4$. Отметим, что выбор столь больших значений χ определяется тем обстоятельством, что в модели гауссовой цепи рассматривается взаимодействие не отдельных звеньев, а статистических

сегментов, состоящих обычно из нескольких (порядка десяти) звеньев. Кроме того, наибольший теоретический и практический интерес представляет режим достаточно сильной сегрегации микродоменов, когда граница раздела между ними является узкой. Сегменты А и В сильно отталкивались от поверхности; типичные параметры были приняты равными $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 4$. Кроме того, предполагалось, что для сополимера CD поверхность является нейтральной. Данный эффект моделировали значениями параметров $\chi_{CS} = \chi_{DS} = 0$. Следовательно, в смеси двух сополимеров поверхность селективно адсорбирует сополимер CD. При моделировании бикомпонентной смеси объемные доли сополимеров в системе ϕ были постоянными и составляли $\phi_{AB} = 0.9$ и $\phi_{CD} = 0.1$. Основным параметром, который варьировали в широком интервале, являлось межплоскостное расстояние h .

Размеры ячейки в латеральном направлении (вдоль осей x и y) принимали равными 24×24 либо 48×48 . Такие большие значения были взяты для того, чтобы устранить влияние граничных эффектов на формируемую структуру. В нашем случае размер ячейки в латеральном направлении соответствовал приблизительно от шести до двенадцати периодам гексагональной структуры в расплаве сополимера АВ, для которого характерный период d_0/R_g составляет 4.1266 [51]. Дополнительно использовали расчетные ячейки с соотношением боковых осей $1 : \sqrt{3}/2$, что отвечает элементарной ячейке Вигнера–Зейтца двумерной гексагональной решетке.

Систему рассматривали как несжимаемую, во всех расчетах плотность системы ρ оставалась равной единице.

Отметим, что период d_0 представляет собой другую естественную меру длины в мезоскопическом моделировании. Еще одной мерой, требующей определения, является время моделирования. В безразмерных единицах время выражается как $\tau = t\Lambda k_B T / \delta^2$, где δ обозначает шаг сетки, на которой проводятся вычисления. С учетом типичных значений размеров статистических сегментов гибкоцепных полимеров ($a \approx 1.0$ нм) и коэффициентов подвижности $\Lambda = D_0/k_B T$ (коэффициент диффузии $D_0 \approx 10^{-11}$ м²/с предполагается одинаковым для всех полимерных сегментов) временной шаг Δt , обеспечивающий устойчивость численной схемы интегрирования диффузионных уравнений (1), составлял 50 нс ($\Delta t = 0.5$). Как видно, эта величина на несколько порядков превышает ту, которая типична, например, для метода молекулярной динамики. Шаг использованной сетки δ определяет максимально доступное значение волнового числа $q_{max} = \sqrt{3}/2\delta^{-1}$.

Для интегрирования нелинейных дифференциальных уравнений (1) со стохастической частью применяли схему Кранка–Николсона [52, 53]. Решение диффузионных уравнений (1) представляло собой внешний (по сути бесконечный) вычислительный цикл, на каждом шаге которого время увеличивалось на Δt . Если в данный момент времени t потенциальные поля $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ известны, пространственное распределение плотности компонентов $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ определяется из соотношений (7)–(11). Найденные значения плотности $\phi_\alpha(\mathbf{r}, t)$ служили для вычисления функциональных производных $\delta F[\phi, \omega] / \delta \phi_\alpha$, т.е. химических потенциалов $\mu_\alpha(\mathbf{r})$, которые подставляли в выражение (1). Дальнейшая задача состояла в определении на очередном временном шаге новых значений полей $\omega_\alpha(\mathbf{r})$. Последние должны быть согласованы с формируемым распределением плотности, что можно сделать только итерационным способом. С этой целью организовывали внутренний итерационный цикл, где использовали плотности на предшествующем временном шаге и их новые (пробные) величины, меняющиеся в зависимости от текущих значений полей. Оптимальное изменение полей осуществляли методом линейного поиска Полака–Рибера в рамках стандартной схемы сопряженных градиентов. Полученные в результате итераций функции $\omega_\alpha(\mathbf{r})$ использовали на очередном временном шаге метода Кранка–Николсона. Начальным (стартовым) конфигурациям соответствовали нулевые значения внешних потенциальных полей и, следовательно, пространственно однородное распределение плотности компонентов. Такое состояние отвечает нулевым значениям потенциала.

Необходимо подчеркнуть, что в отличие от метода самосогласованного среднего поля [46] метод динамической теории функционала плотности в общем случае не приводит к какой-либо одной “замороженной” структуре, а генерирует траекторию системы в пространстве коллективных динамических переменных (полей и плотностей), интенсивность флуктуаций которых определяется заданной температурой T . Наблюдаемые характеристики получаются усреднением по достаточно длинному отрезку генерированной траектории. В этом отношении техника мезоскопического моделирования аналогична обычному методу молекулярной динамики. Во всех обсуждаемых далее расчетах мы полагали $T = 298$ К.

Структурные изменения, происходящие в системе в процессе ее эволюции, характеризовали парциальными параметрами порядка

$$\psi = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int (\phi_i^2(\mathbf{r}) / \bar{\phi}_i^2 - 1) d\mathbf{r} \quad (20)$$

Интегрирование уравнений движения (1) осуществляли до тех пор, пока все величины ψ_α

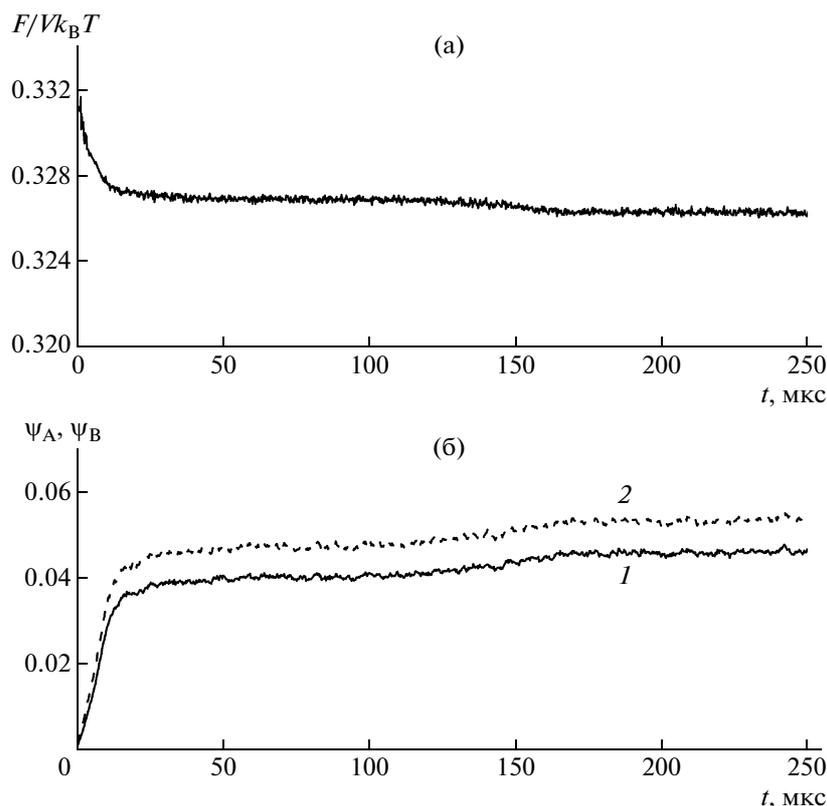


Рис. 1. Изменение свободной энергии F (а) и параметров порядка ψ_A (1) и ψ_B (2) (б) в зависимости от времени моделирования на начальных стадиях микрофазного разделения однокомпонентной системы, содержащей композиционно-асимметричный сополимер АВ ($f_A = 1/3$), при $\chi_{AB} = 2$ и $h/d_0 = 5.8$.

не достигали постоянного уровня, вблизи которого они в дальнейшем испытывали слабые флуктуации. Такое состояние отождествляли с равновесным распределением потенциальных полей и плотностей компонентов. В зависимости от размеров моделируемого образца время достижения равновесия составляло от 2×10^4 до 10^5 временных шагов (1000–5000 мкс). За это время в системе возникала четко выраженная микродоменная структура. Далее моделирование продолжали 5000 мкс и более. В течение указанного продуктивного периода проводили усреднение наблюдаемых характеристик. Поскольку расчеты методом динамической теории функционала плотности являются весьма трудоемкими, использовали технику параллельных вычислений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Прежде всего рассмотрим однокомпонентную систему, в которой присутствует только сополимер АВ ($\phi_{AB} = 1$), и обе поверхности являются нейтральными для сегментов А и В ($\chi_{AS} = \chi_{BS} = 0$). Такая система будет служить в качестве отправной точки (репера) при сопоставлении с поведением бикомпонентной смеси. В этом простей-

шем случае возможно только микрофазное разделение компонентов А и В блочного сополимера.

На рис. 1 показано изменение свободной энергии системы F и параметров порядка ψ_A и ψ_B на начальных стадиях эволюции. Видно, что основные изменения эти величины претерпевают в течение весьма короткого промежутка времени (≈ 100 мкс), а затем меняются очень медленно. Тем не менее, как оказалось, даже такие слабые изменения сопровождаются существенными структурными перестройками, происходящими в системе. Действительно, вплоть до времен порядка 1000 мкс возникающая структура характеризуется наличием многочисленных дефектов, хотя в ней и преобладают микродомены цилиндрической формы, ориентированные как перпендикулярно, так и параллельно поверхности. И только спустя последующие 1000–2000 мкс наблюдается стабилизация пространственного распределения плотности компонентов.

Одна из типичных равновесных структур представлена на рис. 2а. Здесь и на последующих рисунках для визуальной ясности мажорная компонента (В) не отображена, в то время как для минорной компоненты (А) показаны области, где сосредоточена основная масса материала. Видно,

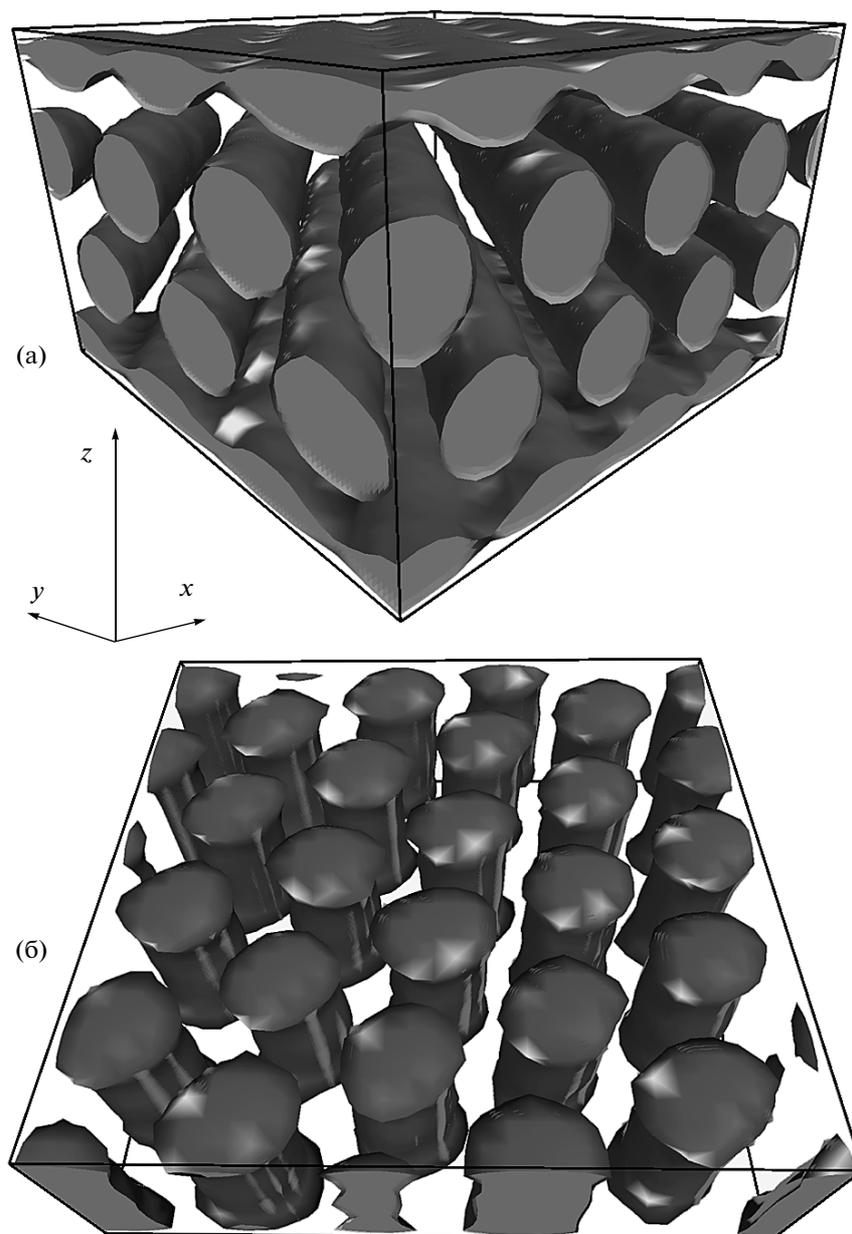


Рис. 2. Типичные структуры, возникающие в результате микрофазного разделения в расплаве композиционно-асимметричных сополимеров АВ ($f_A = 1/3$), при расстоянии между двумя однородными непроницаемыми поверхностями $h/d_0 = 3.6$ (а) и 1.8 (б). Взаимодействие блоков А и В друг с другом и их взаимодействие с поверхностью характеризуется параметрами Флори–Хаггинса $\chi_{AB} = 2$, $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 0$. Для визуальной ясности показаны только области, занятые минорной компонентой А.

что для изученного композиционно-асимметричного сополимера в зазоре между двумя непроницаемыми поверхностями формируется регулярный массив цилиндрических доменов, которые ориентированы параллельно поверхностям. Эту морфологию принято обозначать как C_{\parallel} (структура с перпендикулярной ориентацией цилиндрических доменов C_{\perp}). Кроме того, в непосредственной близости от поверхностей присутствуют тонкие слои минорной компоненты. Подобное

поведение характерно и для других изученных межплоскостных расстояний h , как кратных, так и не кратных периоду структуры d_0 , при условии, что h существенно превышает d_0 . Однако при очень малых значениях h ($h \leq 2-3d_0$), когда расстояние h не является величиной, кратной периоду d_0 , может возникать морфология C_{\perp} с практически совершенным латеральным порядком (рис. 2б).

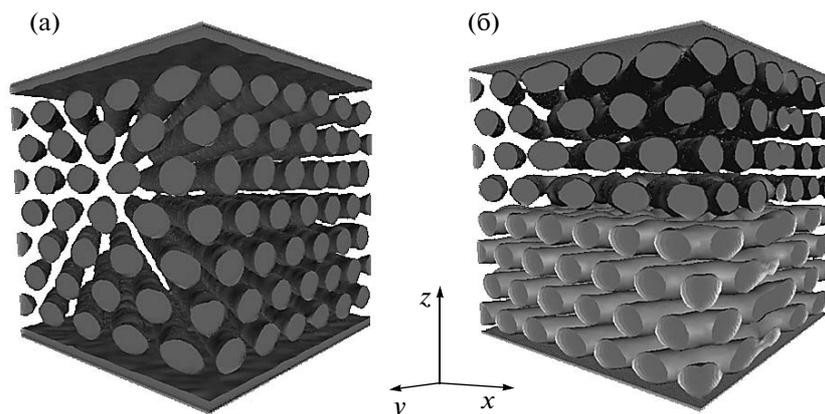


Рис. 3. Структуры, возникающие при микрофазном разделении в расплаве сополимеров АВ ($f_A = 1/3$, $\chi_{AB} = 2$), взаимодействие блоков которых с поверхностями характеризуется параметрами $\chi_{AS} = 0$, $\chi_{BS} = 2$ (а) и $\chi_{AS} = 2$, $\chi_{BS} = 0$ (б). Расстояние между поверхностями фиксировано при $h/d_0 = 8.4$.

Предсказываемое формирование параллельного массива цилиндрических доменов для достаточно больших межплоскостных расстояний — главный вывод моделирования однокомпонентной системы. Этот результат отличается от ранее выполненных расчетов [54, 55], в которых методом динамической теории функционала плотности изучали такие же однокомпонентные системы блочных сополимеров. В соответствии с данными указанных работ, при $h \neq nd_0$ (где $n = 1, 2, \dots$ — число периодов) возможна перпендикулярная ориентация доменов даже в случае $h \gg d_0$. Следует отметить, что приведенные расчеты охватывали существенно меньшие промежутки времени, чем в нашей работе. По-видимому, данное обстоятельство послужило причиной расхождения результатов. Действительно, в наших расчетах наблюдалось, что на начальных стадиях эволюции, когда система еще не достигла равновесного состояния, значительная часть доменов может иметь перпендикулярную ориентацию. В этом отношении результаты, полученные нами, вполне согласуются с предсказаниями работ [54, 55]. Однако в ходе дальнейшей эволюции структура испытывает значительные перестройки, и в итоге энергетически выгодными оказываются горизонтально ориентированные микродомены. Наши результаты также согласуются с расчетами [54, 55] для малых значений $h \approx 2-3d_0$, когда возможно формирование морфологии C_{\perp} (рис. 2б). Хотя именно такая структура является желательной, тем не менее, для столь малых h она вряд ли представляет интерес с точки зрения практических приложений, для которых требуются существенно более протяженные массивы цилиндров, ориентированные вдоль нормали к подложке.

Дополнительно были изучены однокомпонентные системы с неодинаковым взаимодействием блоков А и В с поверхностью. Такая ситу-

ация отвечает селективно адсорбирующему субстрату. В одном из случаев минорный блок А отталкивался от поверхности слабее блока В ($\chi_{AS} = 0$, $\chi_{BS} = 2$). В другой серии расчетов ситуация была противоположной ($\chi_{AS} = 2$, $\chi_{BS} = 0$). Необходимо подчеркнуть, что когда речь идет о селективной адсорбции, важны не сами по себе величины параметров χ_{AS} и χ_{BS} , а лишь разница между ними. Как и в предыдущих расчетах, параметр χ_{AB} был фиксирован ($\chi_{AB} = 2$), тогда как межплоскостному расстоянию приписывались различные значения. Анализ равновесных структур показал, что ни в том, ни в другом случае домены не ориентируются вдоль нормали к поверхности. Отличия между этими системами состоят лишь в том, какая из двух компонент (А или В) доминирует вблизи субстрата. В качестве примера на рис. 3 приведены две структуры. Видно, что при $\chi_{AS} = 0$ и $\chi_{BS} = 2$ компонента А находится в непосредственном контакте с поверхностью (смачивает ее), а при $\chi_{AS} = 2$ и $\chi_{BS} = 0$ сегменты типа А практически не контактируют с поверхностью. В объеме пленки цилиндрические домены ориентированы параллельно поверхности. Расстояние между ближайшими цилиндрами близко к d_0 , а расстояние между соседними слоями цилиндров составляет $\approx d_0\sqrt{3}/2$. Более точные оценки этих параметров будут представлены ниже.

Рисунок 3б иллюстрирует ситуацию, когда в системе не было достигнуто равновесное распределение плотности. Мы намеренно представили такой случай, чтобы показать, что достижение равновесия требует очень длительных расчетов. Хотя вычисления продолжались в течение 9×10^4 шагов интегрирования (4500 мкс), наблюдаемая структура все еще содержит дефекты. Более того, помимо небольших дефектов присутствуют крупномасштабные дефекты типа винтовой дислока-

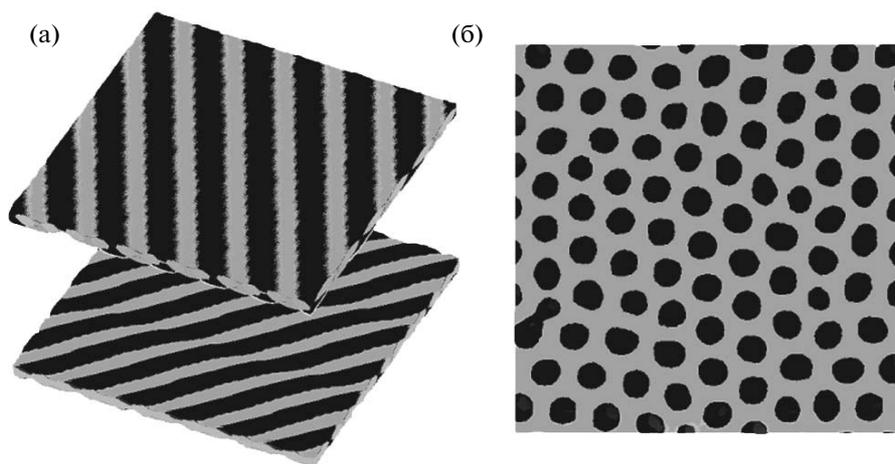


Рис. 4. Структурированные поверхностные слои, формирующиеся в системе двух несовместимых сополимеров АВ и CD при $f_C = 1/2$ (а) и $1/3$ (б). Параметры взаимодействия представлены в тексте. Темные области на рисунках заняты преимущественно компонентой С сополимера CD, светлые области – компонентой D.

пии: можно видеть два слоя цилиндрических доменов, повернутых относительно друг друга вокруг оси z . Эти дефекты оказываются весьма устойчивыми, и для их “рассасывания” необходимы времена порядка 10 мс. Причина возникновения подобного рода дефектов состоит в том, что зарождение доменов начинается не одновременно во всем объеме образца, а вблизи стенок ячейки, и лишь затем структура распространяется в объем. Поскольку стенки являются гладкими, любые ориентации доменов равновероятны. Кроме того, как мы увидим, неоднородность поверхностей может способствовать регулярности и требуемой ориентации структуры.

Таким образом, проведенные расчеты свидетельствуют о том, что если расстояние h не является слишком малым, то при достаточно большом времени мезоскопического моделирования в однокомпонентной системе диблочных сополимеров с асимметричной химической композицией всегда возникает морфология типа $C_{||}$. Эти данные согласуются с результатами экспериментальных наблюдений. Mansky с соавторами [23] изучали самоорганизацию композиционно-асимметричных сополимеров, состоящих из блоков ПС и ПБ, на гладких стеклянных подложках, покрытых углеродом. Было показано, что при удалении растворителя (толуола) всегда возникают цилиндрические домены, ориентированные параллельно поверхности. В ряде случаев (при очень быстром удалении растворителя) наблюдались вертикальные структуры, которые, однако, представляли собой метастабильные образования. Аналогичный вывод о термодинамической стабильности параллельной ориентации цилиндров был сделан Bates и сотрудниками [56] при изучении методом нейтронного отражения отожженных пленок из асимметричного сополимера поли(этилен-про-

пилен)-блок-полиэтилен. С использованием различных физико-химических методов Liu и сотрудники [57] убедительно показали, что на поверхности оксида кремния сополимеры из дейтерированного ПС и поливинилпиридина образуют равновесные слои цилиндрических доменов, ориентированных параллельно подложке.

Далее мы рассмотрим формирование структурированных слоев вблизи субстрата в бикомпонентной системе при селективной адсорбции сополимера CD и сегрегации его блоков. В этом вспомогательном расчете предполагалось, что сополимер АВ, который преобладает в смеси ($\phi_{AB} = 0.9$), не претерпевает микрофазного разделения ($\chi_{AB} = 0$) и, следовательно, ведет себя просто как однородная матрица, несовместимая со второй компонентой смеси ($\chi_{AC} = \chi_{BC} = \chi_{AD} = \chi_{BD} = 2$) и субстратом ($\chi_{AS} = \chi_{BS} = 4$). Были изучены сополимеры CD с двумя композиционными составами $f_C = 1/2$ и $f_C = 1/3$ при $\chi_{CD} = 4$ и $\chi_{CS} = \chi_{DS} = 0$. Моделирование показало, что уже на ранней стадии эволюции происходит расслоение смеси: макромолекулы CD группируются в капли, которые затем медленно коалесцируют и оседают на поверхности. В результате обе поверхности оказываются покрытыми плотным слоем, в котором происходит микрофазное разделение компонентов С и D. Как и ожидалось, композиция сополимера оказывает решающее влияние на структуру слоя. В случае композиционно-симметричного сополимера ($f_C = 1/2$) происходит формирование поверхностного узора с четко выраженной ламелярной структурой (рис. 4а), тогда как при $f_C = 1/3$ возникает структура с гексагональной укладкой микродоменов минорной фазы (рис. 4б). Как видно, при выбранных значениях параметров, определяющих взаимодействие полимерных сег-

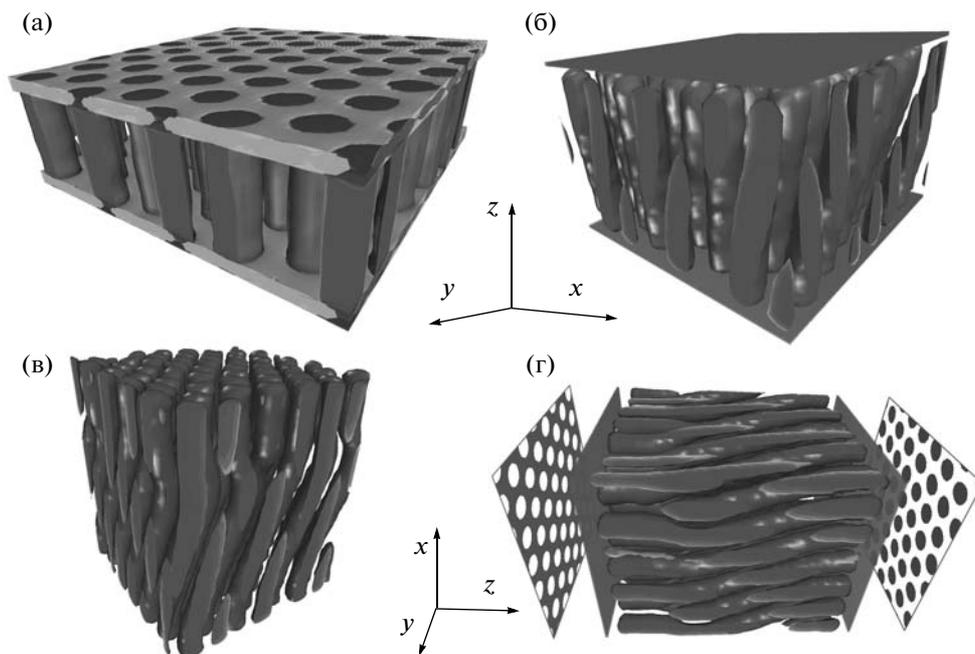


Рис. 5. Морфологии типа C_{\perp} , возникающие в бикомпонентной системе несовместимых композиционно-асимметричных сополимеров АВ и СD ($f_A = f_C = 1/3$) при $h/d_0 = 2.9$ (а), 5.8 (б) и 11.6 (в, г). Доли макромолекул в системе составляют $\phi_{AB} = 0.9$ и $\phi_{CD} = 0.1$. Темные области на рисунках заняты преимущественно минорными блоками сополимеров. Подавляющая масса макромолекул СD сосредоточена вблизи поверхностей, макромолекул АВ – в объеме пленки. Показаны также два сечения в плоскости xz , характеризующие распределение плотности компонент А и В (г).

ментов, в обоих случаях имеется незначительная доля структурных дефектов. Можно заключить, что в плоскости xz возникает фактически дальний порядок. Толщина граничащего с поверхностью слоя определяется содержанием сополимера СD в смеси и разностью эффективных энергий взаимодействия χ_{AS} (χ_{BS}) и χ_{CS} (χ_{DS}). Для рассмотренных значений параметров толщина слоя составляет величину, близкую к характерному периоду микродоменированной структуры d_0 в объеме полимерного расплава. Следует особо подчеркнуть определяющую роль толщины слоя, особенно при $f_C \neq 1/2$. Если протяженность слоя в нормальном к поверхности направлении составляет не один, а несколько характерных периодов d_0 , то мы фактически приходим к ранее описанной структуре C_{\parallel} . Ориентация доменов вдоль нормали к поверхности реализуется только в очень тонких пленках, толщина которых близка к d_0 . Строго говоря, здесь мы имеем дело не со структурой объемной мезофазы, а, скорее, со своеобразными поверхностными мицеллами, упорядоченно расположенными на поверхности. Заметим, что именно такие пленки рассматривались в уже упоминавшейся работе [42]. Существование массивов упорядоченных мицелл на поверхности было также предсказано в работе Potemkin и Möller [58] с использованием теории сильной сегрегации.

Таким образом, в результате разделения полимерной смеси и микрофазного разделения вблизи селективно адсорбирующей поверхности возможно образование высокоупорядоченных полимерных слоев. Такие слои, как можно предполагать, способны играть роль ориентирующей подложки для структуры, возникающей при микрофазном разделении полимерной компоненты АВ, доминирующей в смеси. Остается выяснить, в какой мере может быть выражено это влияние, т.е. решить основной вопрос, сформулированный в данной работе. Напомним, что целевой установкой является достижение максимально возможных значений толщины пленки с морфологией типа C_{\perp} .

На рис. 5 показаны примеры типичных структур, которые возникают в результате самоорганизации бикомпонентной системы при различных значениях h . Рисунок 6 иллюстрирует кинетику начальной стадии разделения смеси двух сополимеров для одной из рассмотренных систем.

Полученные данные наглядно демонстрируют возможность реализации морфологии C_{\perp} даже для весьма больших h , превышающих на порядок величину d_0 . Следовательно, наблюдаемое поведение качественно отличается от поведения, характерного для самоорганизации однокомпонентной системы вблизи однородной поверхности. Далее мы представим некото-

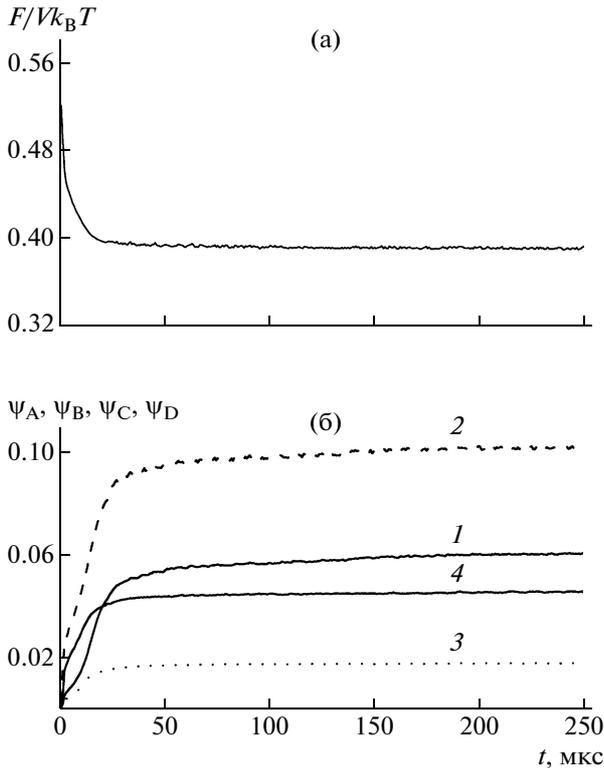


Рис. 6. Кинетика начальной стадии разделения смеси двух композиционно-асимметричных сополимеров АВ и CD ($f_A = f_C = 1/3$) при $h/d_0 = 5.8$. Показано изменение во времени удельной свободной энергии системы (а) и параметров порядка ψ_A (1), ψ_B (2), ψ_C (3) и ψ_D (4) (б).

рые количественные результаты, предсказываемые для структур C_{\perp} после усреднения по генерированным траекториям.

Прежде всего необходимо определить период гексагональной структуры, формируемой сополимером АВ. С этой целью были рассчитаны парциальные парные корреляционные функции $g_A(r) = \langle \phi_A(\mathbf{r})\phi_A(0) \rangle - 1$, где угловые скобки обозначают усреднение по представительной выборке генерированных конфигураций и по различным точкам пространства, разделенным расстоянием r в плоскости xy . Функция $g_A(r)$, а также ее Фурье образ $f(q)$ показаны на рис. 7. Поскольку в мезоскопическом моделировании рассматривается распределение полей, а не твердых частиц, значение $g_A(r)$ отлично от нуля при $r \rightarrow 0$. Из рис. 7а следует, что корреляции плотности затухают медленно с ростом r , указывая тем самым на существование четко выраженного порядка в латеральном направлении. Отражением этого факта является наличие характерного пика на кривой $f(q)$ при значении волнового числа $q > 0$ (рис. 7б). Положение этого пика ($q^* \approx 0.825/d_0$) определяет период возникающей структуры $d = 1.21d_0$. Раз-

личимы также два других максимума при $2q^*$ и $\sqrt{7}q^*$, которые должны присутствовать в структуре гексагональной мезофазы. Однако еще один максимум при $\sqrt{3}q^*$ выделить не удастся из-за значительной размытости основного пика. Таким образом, можно заключить, что в изучаемой системе формируется гексагональное расположение цилиндрических доменов с периодом d , который слегка превышает величину d_0 . Расчеты показали, что изменение межплоскостного расстояния h слабо сказывается на значении периода d . Наблюдаемые отличия периодов d_0 и d объясняются двумя факторами: непроницаемостью поверхностей и влиянием поверхностного “узора”, строение которого может быть не вполне согласовано со структурой в объеме пленки.

Следующим шагом в анализе результатов явилось определение объема индивидуальных цилиндров V_A и наклона их длинных осей относительно нормали к поверхности \mathbf{n} . Было принято, что область, ограничивающая объем V_A , отвечает уровню изоповерхности $\phi_A(\mathbf{r})/f_A\phi_{AB} = 0.5$. Простейший способ оценки V_A сводится к подсчету объема односвязанного решеточного кластера, ограниченного изоповерхностью. Однако задача не является тривиальной, поскольку в каждый момент времени в системе присутствуют кластеры различного размера, и проводили расчет функций распределения $W(V_A)$ по объему V_A . Один из примеров этой функции приведен на рис. 8. Видно, что возможное изменение V_A ограничено весьма узким интервалом. После аппроксимации нормированного распределения $W(V_A)$ гауссовой функцией (рис. 8) средний объем цилиндра V_A отождествляли с его наиболее вероятным значением. Полученные этим путем величины V_A представлены на рис. 9 в зависимости от расстояния h . Оказалось, что вплоть до межплоскостных расстояний $h \approx 8d_0$ имеет место практически строго линейный рост V_A при увеличении h . Такое поведение свидетельствует о формировании цилиндров почти правильной геометрической формы с незначительными дефектами и минимальным наклоном относительно нормали \mathbf{n} . Однако при дальнейшем увеличении h наблюдались нарастающие отклонения от линейной зависимости. Визуальный анализ показал, что при больших значениях h типичными дефектами флуктуационной природы являются изломы цилиндров (“кинки”), сосредоточенные в середине слоя. Такие дефекты хорошо видны на рис. 5в, 5г. Кроме того, за счет теплового движения возможно относительное смещение поверхностных узоров в боковом направлении, что влечет за собой наклон цилиндрических доменов относительно нормали \mathbf{n} . Для оценки угла такого наклона θ достаточно построить плоскости сечения, перпен-

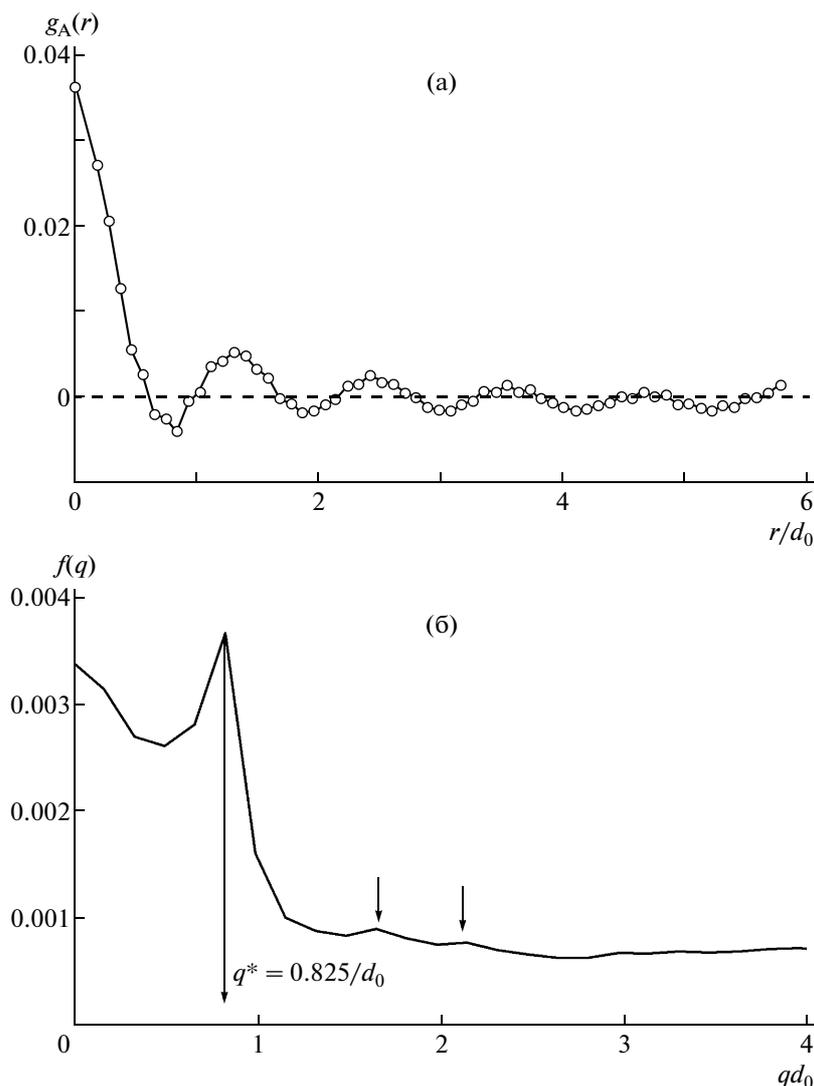


Рис. 7. Парциальная парная корреляционная функция $g_A(r)$ (а) и ее Фурье образ $f(q)$ (б), описывающие пространственное распределение компоненты А в бинарной системе разделившихся сополимеров АВ и СD ($f_A = f_C = 1/3$) при $h/d_0 = 5.8$. Стрелками отмечены характерные значения волнового числа q для гексагональной мезофазы.

дикулярные вектору \mathbf{n} (рис. 5г), и найти малые и большие оси эллипсоидов a и b в сечениях цилиндров. Тогда угол θ дается элементарным соотношением $\cos\theta = a/b$. Выполненное усреднение по различным сечениям показало, что при $h \approx 8d_0$ и более наклон достигает $30 \pm 1^\circ$. В целом можно заключить, что в случае, когда h существенно превышает величину $\approx 10d_0$, тепловые флуктуации способны приводить к заметным нарушениям структуры. Рисунок 10 служит наглядной иллюстрацией подобного поведения. Здесь приведены нормированные профили плотности полимерных сегментов А и В вдоль нормали \mathbf{n} для двух значений h . Как видно, в сравнительно тонкой пленке (рис. 10а) распределение плотности $\varphi_\alpha(z)$ ($\alpha = A, B$) равномерное за исключением небольших областей, непосредственно примыкающих к

поверхностям, где расположены стыки между сополимерами АВ и СD. Причем для обеих компонент профили $\varphi_A(z)$ и $\varphi_B(z)$ практически совпадают. С другой стороны, в более толстой пленке профили $\varphi_A(z)$ и $\varphi_B(z)$ демонстрируют осцилляции в противофазе (рис. 10б). Легко понять, что такие осцилляции могут возникать только тогда, когда проявляется тенденция к укладке доменов параллельно поверхности субстрата. В данном случае эта тенденция связана с изломами цилиндров в центральной части слоя (рис. 5в, 5г). Тем не менее даже для указанной системы в среднем сохраняется ориентация доменов, близкая к перпендикулярной. К сожалению, значительные вычислительные затраты не позволили изучить более толстые пленки. Однако даже на основании проделанных расчетов можно уверенно утвер-

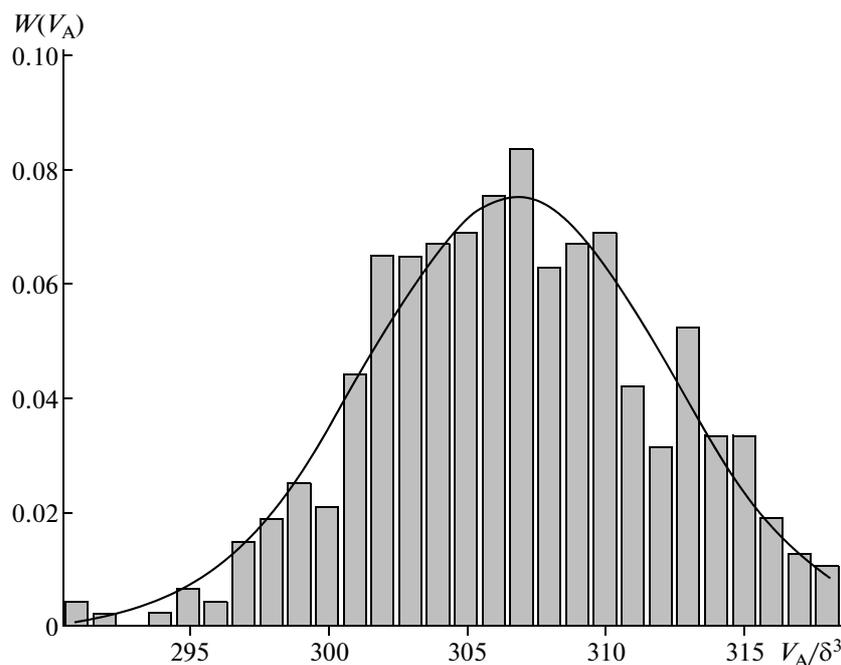


Рис. 8. Нормированная на единицу функция распределения по объему решеточных кластеров, формируемых компонентой А, и аппроксимация этого распределения гауссовой функцией (сплошная кривая). Расстояние между плоскостями $h/d_0 = 5.8$. Остальные параметры расчета указаны в подписи к рис. 5. Здесь и на рис. 9 объем выражен в единицах δ^3 , где δ – шаг пространственной сетки, использованной при численном решении уравнений динамической теории функционала плотности.

ждать, что предложенный подход к конструированию ориентированных цилиндрических слоев может быть весьма эффективным.

В работе рассмотрен вопрос о влиянии соразмерности поверхностного узора и формируемой в объеме пленки мезофазы. Для этого изучена са-

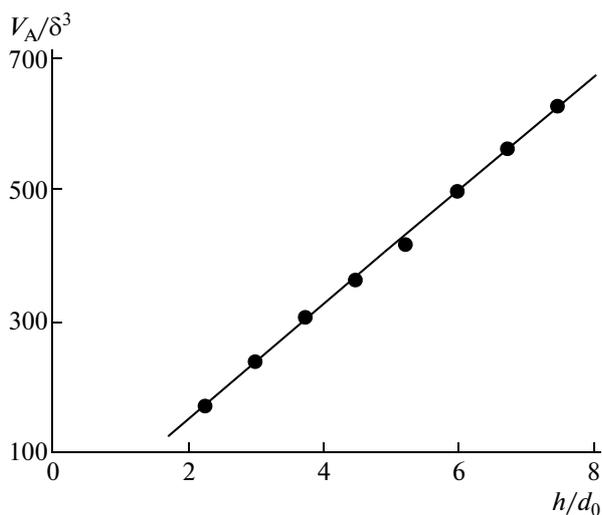


Рис. 9. Средний объем цилиндрического микродомена, занятого сегментами минорных блоков А сополимера АВ, в зависимости от расстояния между ограничивающими поверхностями h .

моорганизация в бинарной смеси сополимеров АВ и CD, композиционный состав которых сильно различается ($f_A = 1/3, f_C = 1/2$). Как было показано, композиционно-симметричный сополимер CD образует при микрофазном разделении на поверхности субстрата тонкую пленку с ламелярным узором (рис. 4а). Как и в предыдущих случаях, сегменты А преимущественно адсорбировались на областях узора, занятых компонентой С, и избегали областей с преобладанием компоненты D. Расчеты показали, что в такой системе сополимер АВ всегда формирует структуру C_{\parallel} , типичный пример которой приведен на рис. 11. Хорошо видно, что компонента А “прилипает” к полоскам узора из блоков С, образуя при этом вблизи поверхности полуцилиндры. Ни при каких значениях h мы не наблюдали структуру C_{\perp} . Следовательно, геометрическая соразмерность параметров поверхностного узора и объемной мезофазы является важным фактором, влияющим на ориентацию микродоменов. Подобное поведение служит отражением таких явлений, как реконструкция и распознавание неоднородных поверхностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена новая стратегия конструирования ультратонких структурированных пленок с ци-

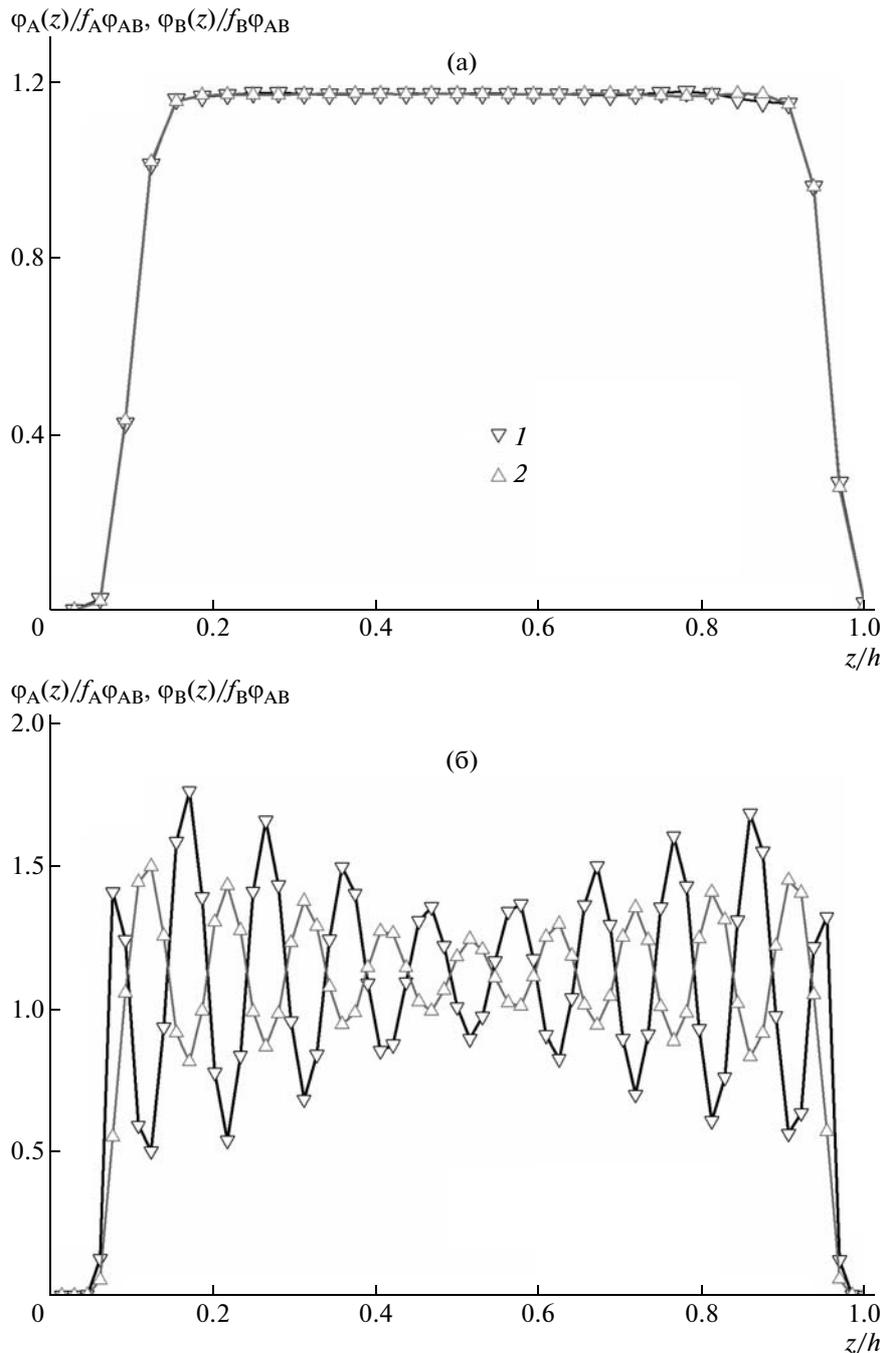


Рис. 10. Нормированные профили плотности полимерных сегментов А (1) и В (2) вдоль нормали \mathbf{n} к поверхности для $h/d_0 = 5.8$ (а) и 11.6 (б).

цилиндрическими микродоменами, ориентированными преимущественно перпендикулярно поверхности твердого субстрата. Подход основан на фазовом разделении бинарной смеси несовместимых композиционно-асимметричных блок-сополимеров, микрофазном разделении их блоков и селективной адсорбции одного из сополимеров на поверхности. Предпочтительно адсорбирующийся сополимер формирует на по-

верхности регулярный узор, который играет роль ориентирующей подложки для другой компоненты, которая доминирует в системе и образует гексагональную мезофазу в объеме пленки.

Для проверки предложенного подхода выполнены численные расчеты с использованием техники мезоскопического моделирования, основанной на динамической теории функционала плотности. Показано, что в результате самоорга-

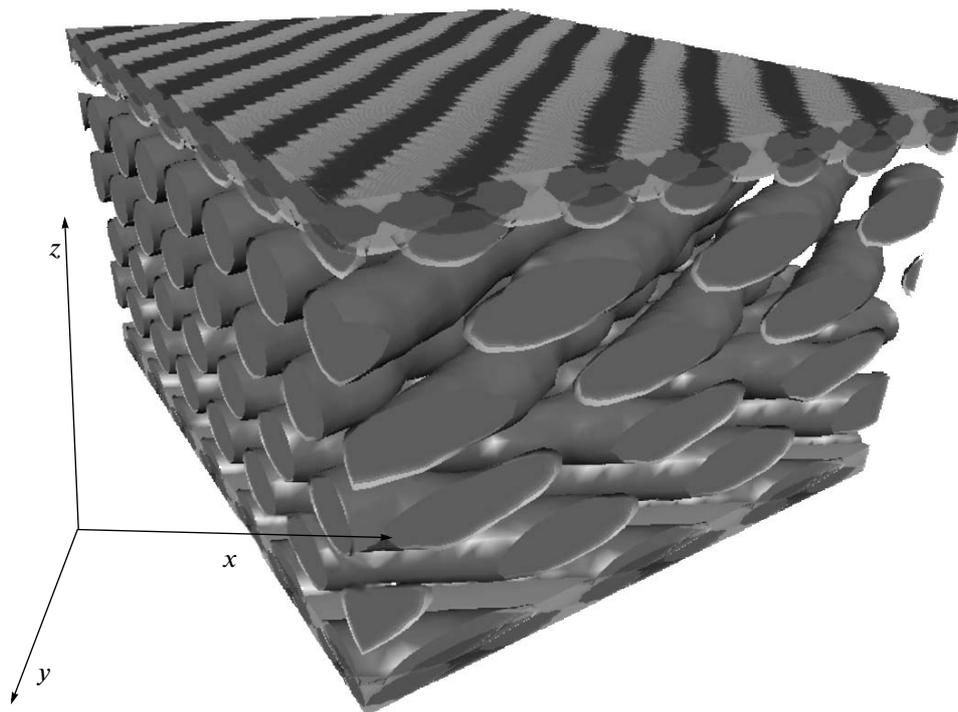


Рис. 11. Результирующая структура в бинарной системе несовместимых сополимеров АВ и CD с различающимся композиционным составом ($f_A = 1/3, f_C = 1/2$) при $h/d_0 = 5.8$.

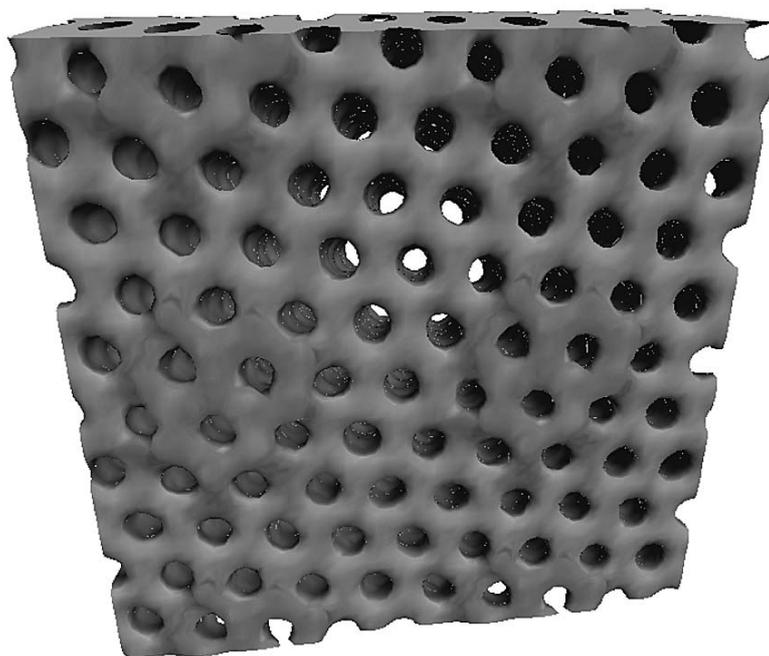


Рис. 12. Прототип наноструктурированной мембраны. Мажорная компонента В композиционно-асимметричного сополимера АВ формирует пористую матрицу, отверстия в которой получаются после удаления минорной компоненты А.

низации макромолекул целевая морфология с перпендикулярно ориентированными микродоменами может быть термодинамически устойчивой для пленок толщиной до десяти и более характерных периодов гексагональной

мезофазы, что для типичных сополимеров составляет величину порядка 10^2 нм. Такая морфология не наблюдается для достаточно толстых пленок, ограниченных структурно-однородными поверхностями.

Продемонстрировано, что геометрическая размерность параметров поверхностного узора и объемной мезофазы является одним из главных факторов, определяющих ориентацию цилиндрических микродоменов.

Предложенная методология является весьма простой в технологическом отношении и может быть полезной для создания разного рода функциональных наноструктур. В частности, после избирательного вытравливания минорной компоненты оставшаяся матрица способна функционировать в качестве наноструктурированной мембраны. Типичный пример такой структуры, предсказанной в настоящей работе, показан на рис. 12. С точки зрения практической реализации перспективными здесь могут быть сополимеры, построенные из блоков полистирола (основа для матрицы) и блоков L- или D-полилактидов.

В литературе отсутствуют экспериментальные наблюдения, с которыми можно было бы непосредственно сопоставить предсказания выполненных расчетов для бинарных смесей сополимеров. Поэтому постановка соответствующих экспериментов была бы крайне желательной. Имеются лишь экспериментальные и теоретические результаты, которые в целом подтверждают сделанные выводы для однокомпонентных систем, самоорганизующихся вблизи однородной поверхности.

Определенным недостатком выполненного исследования является то, что рассмотренные пленки были ограничены с обеих сторон идентичными непроницаемыми поверхностями. Фактически такая ситуация отвечает расплаву сополимеров, находящемуся в узкой щели или капилляре. К сожалению, в рамках использованной методики расчета преодоление этого недостатка оказывается непростой задачей, требующей отдельного рассмотрения. Результаты моделирования полимерных пленок, нанесенных на твердую подложку и имеющих другую открытую поверхность, будут представлены в нашей следующей публикации. С этой целью мы также планируем использовать иной мезоскопический метод моделирования, основанный на диссипативной динамике частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamley I.W. The Physics of Block Copolymers. New York: Oxford Univ. Press, 1998.
2. Hamley I.W. // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. R39.
3. Stoykovich M.P., Nealey P.F. // Materials Today. 2006. V. 9. P. 20.
4. Fasolka M.J., Mayes A.M. // Ann. Rev. Mater. Res. 2001. V. 31. P. 323.
5. Park M., Harrison C., Chaikin P.M., Register R.A., Adamson D.H. // Science. 1997. V. 276. P. 1401.
6. Black C.T., Guarini K.W., Russell T.P., Tuominen M.T. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 409.
7. Black C.T. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 163116.
8. Li Mingqi, Ober Christopher K. // Materials Today. 2006. V. 9. P. 9.
9. Lammertink R.G.H., Hempenius M.A., Chan V.Z.H., Thomas E.L., Vancso G.J. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 429.
10. Cheng J.Y., Ross C.A., Chan V.Z.H., Thomas E.L., Lammertink R.G.H., Vancso G.J. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1174.
11. Shin K., Leach K.A., Goldbach J.T., Kim D.H., Jho J.Y., Tuominen M., Hawker C.J., Russell T.P. // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 933.
12. Olayo-Valles R., Lund M.S., Leighton C., Hillmyer M.A. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2729.
13. Xiao S., Yang X.M., Edwards E.W., La Y.-H., Nealey P.F. // Nanotechnology. 2005. V. 16. P. S324.
14. Park M., Chaikin P.M., Register R.A., Adamson D.H. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 257.
15. Li R.R., Dapkus P.D., Thompson M.E., Jeong W.G., Harrison C., Chaikin P.M., Register R.A. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 1689.
16. Thurn-Albrecht T., Steiner R., DeRouchey J., Stafford C.M., Huang E., Bal M., Tuominen M.T., Hawker C.J., Russell T.P. // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 787.
17. Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kastle G.A., Emley N., Shibauchi T., Krusin-Elbaum L., Guarini K., Black C.T., Tuominen M.T., Russell T.P. // Science. 2000. V. 290. P. 2126.
18. Hillmyer M.A. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 190. P. 137.
19. Urbas A., Fink Y., Thomas Edwin L. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 4748.
20. Lin Z., Kim D.H., Wu X., Boosahda L., Stone D., LaRose L., Russell T.P. // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1373.
21. Kim S.H., Misner M.J., Xu T., Kimura M., Russell T.P. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 226.
22. Harant A.W., Bowman C.N. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2005. V. 23. P. 14615.
23. Mansky P., Chaikin P., Thomas E.L. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 1987.
24. Morkved T.L., Lu M., Urbas A.M., Ehrichs E.E., Jaeger H.M., Mansky P., Russell T.P. // Science. 1996. V. 273. P. 931.
25. Mansky P., DeRouchey J., Russell T.P., Mays J., Pitsikalis M., Morkved T., Jaeger H. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 4399.
26. Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kastle G.A., Emley N., Shibauchi T., Krusin-Elbaum L., Guarini K., Black C.T., Tuominen M.T., Russell T.P. // Science. 2000. V. 290. P. 2126.
27. Angelescu D.A., Waller J.H., Adamson D.H., Deshpande P., Chou S.Y., Register R.A., Chaikin P.M. // Adv. Mater. 2004. V. 16. P. 1736.
28. Crossland E.J.W., Ludwigs S., Hillmyer M.A., Steiner U. // Soft Mater. 2007. V. 3. P. 94.
29. Darling S.B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1152.

30. Kellogg G.J., Walton D.G., Mayes A.M., Lambooy P., Russell T.P., Gallagher P.D., Satija S. K. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2503.
31. Bodycomb J., Funaki Y., Kimishima K., Hashimoto T. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 2075.
32. Lin Z., Kim D.H., Wu X., Boosahda L., Stone D., LaRose L., Russell T.P. // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1373.
33. Harant A. W., Bowman C. N. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2005. V. 23. P. 1615.
34. Segalman R.A., Yokoyama H., Kramer E.J. // Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1152.
35. Mansky P., Liu Y., Huang E., Russell T.P., Hawker C.J. // Science. 1997. V. 275. P. 1458.
36. Boltau M., Walheim S., Mlynek J., Kraush G., Steiner U. // Nature. 1998. V. 391. P. 877.
37. Kim S.O., Solak H.H., Stoykovich M.P., Ferrier N.J., de Pablo J.J., Nealey P.F. // Nature. 2003. V. 424. P. 411.
38. Cheng J.Y., Ross C.A., Thomas E.L., Smith H.I., Vancso G.J. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 3657.
39. Cheng J.Y., Ross C.A., Thomas E.L., Smith H.I., Vancso G.J. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1599.
40. Glass R., Arnold M., Cavalcanti-Adam E.A. // Nanotechnology. 2003. V. 14. P. 1153.
41. Glass R., Möller M., Spatz J.P. // New J. Phys. 2004. V. 6. P. 101.
42. Spatz J.P., Eibeck P., Mössmer S., Möller M., Kramarenko E.Y., Khalatur P.G., Potemkin I.I., Khokhlov A.R., Winkler R.G., Reineker P. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 150.
43. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
44. Fraaije J.G.E.M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 9202.
45. de Groot S.R., Mazur P. Non-Equilibrium Thermodynamics. New York: Dover Publications, 1983.
46. Fredrickson G.H. The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers. Oxford: Clarendon Press, 2006.
47. Fraaije J.G.E.M., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Postma M., Evers O.A., Hoffman C., Altevogt P., Goldbeck-Wood G. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4260.
48. Maurits N.M., van Vlimmeren B.A.C., Fraaije J.G.E.M. // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. P. 816.
49. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1602.
50. Bates F.S., Fredrickson G.H. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1990. V. 41. P. 525.
51. Matsen M.W. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 5512.
52. Wessling P. // An Introduction to Multigrid Methods. Chichester: Wiley, 1992.
53. Maurits N.M., Altevogt P., Evers O.A., Fraaije J.G.E.M. // Comput. Theor. Polym. Sci. 1996. V. 6. P. 1.
54. Huinink H.P., Brokken-Zijp J.C.M., van Dijk M.A., Sevink G.J.A. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 5. P. 2452.
55. Horvat A., Lyakhova K.S., Sevink G.J.A., Zvelindovsky A.V., Magerle R. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 2. P. 1117.
56. Karim A., Singh N., Sikka M., Bates F.S. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 1620.
57. Liu Y., Zhao W., Zheng X., King A., Singh A., Rafailovich M.H., Sokolov J., Dai K.H., Kramer E.J., Schwarz S.A., Gebizlioglu O., Sinha S.K. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 4000.
58. Potemkin I.I., Möller M. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 2999.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2010, том 52, № 1, с. 107–114

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.82

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА МЕТОДОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ АГЕНТА ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ¹

© 2010 г. С. В. Курмаз, А. Н. Пыряев

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

Поступила в редакцию 22.01.2009 г.

Принята в печать 07.07.2009 г.

Трехмерной радикальной сополимеризацией N-винил-2-пирролидона с диметакрилатами различного строения в присутствии агента передачи цепи – 1-декантиола синтезированы разветвленные сополимеры; кинетика этого процесса и состав продуктов изучены методом ИК-спектроскопии, определено содержание в них “подвешенных” связей C=C. Установлены корреляции между содержанием звеньев диметакрилатного мономера в сополимере и скоростью обесцвечивания в веденно-го в продукт фотохромного зонда (6-нитроспиропирана).

Линейные (со)полимеры N-винил-2-пирролидона (ВП) благодаря таким ценным свойствам, как амфифильность и способность к комплексообразованию, занимают особое место среди высокомолекулярных соединений и представляют большой интерес для практики [1, 2]. Они нашли широкое применение в самых различных областях, прежде всего в медицине и биологии, в качестве полимеров-носителей и пролонгаторов лекарственных препаратов и биологически активных веществ вследствие их ковалентного или нековалентного связывания с гидрофильным полимером.

Разработка методов синтеза разветвленных полимеров, основанных на процессах контролируемой радикальной сополимеризации [3, 4], открывает новые возможности для получения сополимеров ВП необычной архитектуры. Особая топология разветвленных полимеров – большое количество концевых цепей во внешнем слое и, как следствие, наличие избыточного свободного объема, реализуемого в виде микрополостей, в сочетании с уникальными свойствами – высокой

растворимостью в различных органических средах и термодинамической совместимостью позволяет иммобилизовывать внутри разветвленных макромолекул катализаторы, красители и другие химические соединения. Кроме того, в процессе синтеза разветвленных сополимеров, как впрочем, и линейных продуктов, возможна их функционализация за счет ковалентного связывания различных химических соединений, содержащих двойные связи, например фуллеренов [5].

Цель настоящей работы – синтез разветвленных сополимеров ВП и диметакрилатов различного строения методом трехмерной радикальной сополимеризации, исследование их состава и гидродинамического поведения в растворе, а также локальной молекулярной динамики полимерных цепей методом фотохромного зонда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разветвленные сополимеры на основе ВП синтезированы методом трехмерной радикальной сополимеризации [3] ВП с диметакрилатами этиленгликоля (ДМЭГ), 1,6-гександиола (ДМГД) и триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в присутствии агента передачи цепи 1-декантиола (ДТ) в среде протонного растворителя этанола.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33018).

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru (Курмаз Светлана Викторовна).

ВП (“Alfa Aesar”), стабилизированный NaOH (0.1%), перегоняли в вакууме; бифункциональные сомомеры ДМЭГ, ДМГД, ДМТЭГ (“Aldrich”) и этанол использовали без дополнительной очистки.

Сополимеризацию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, в токе аргона в течение 5.5 ч в термостате, разогретом до 80°C. Количество диметакрилата и ДТ рассчитывали, исходя из содержания ВП в реакционной смеси 0.05 моля, и варьировали в широких пределах – от 2 до 20 мол. % при условии [диметакрилат] ≥ [ДТ]. Содержание реакционной смеси в этаноле ~20 мас. %. Концентрация инициатора ДАК равна $\sim 2 \times 10^{-2}$ моль/л. Линейные полимеры ВП синтезировали как без добавления ДТ, так и в его присутствии в тех же условиях, что и разветвленные сополимеры. Сополимеры сушили до постоянной массы при 60°C в вакууме. Выход (со)полимеров по данным гравиметрии составлял 90–95%.

Методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 изучали кинетику радикальной сополимеризации ВП и ДМЭГ при 60°C в присутствии ТЕМПО (10^{-4} моль/л); состав реакционных смесей ВП–ДМЭГ–ДТ = 100 : 15 : 0 и 100 : 15 : 15 (мол. %). Конверсию связей С=C и приведенную скорость сополимеризации ($w/[M]$) определяли по известной методике [6] с учетом мольной теплоты полимеризации ВП и ММА в массе: $Q_1 = 58.6$ [7] и $Q_2 = 58.8$ кДж/моль. Значения $Q_{1,2}$ для сополимеризации рассчитывали по аддитивной схеме: $Q_{1,2} = n_1 Q_1 + n_2 Q_2$, где n_1, n_2 – мольные доли ВП и ДМЭГ в исходной смеси. При усреднении теплоты сополимеризации по аддитивной схеме вносится некоторая погрешность, возрастающая с увеличением разности мольной теплоты мономеров [6]. В случае мономеров с близкими значениями Q_1 и Q_2 погрешность усредненной теплоты сополимеризации невелика. Приведение скорости осуществляли по текущей усредненной концентрации смеси мономеров.

Кинетику трехмерной радикальной сополимеризации смесей ВП и ДМЭГ различного состава в массе исследовали с помощью ИК-спектроскопии на приборе “Specord IR-75” по убыви интенсивности аналитических полос поглощения сомономеров (см. ниже). Содержание ДМЭГ варьировали от 20 до 60 мол. %. Для расчета использовали полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям атома Н в винильной группе ВП и ДМЭГ в области 800–900 см^{-1} . Сополимеризацию проводили между стеклами бромистого калия при 28°C в тонких слоях; инициатором служил дициклогексилпероксидикарбонат.

Состав сополимеров изучали методом ИК-спектроскопии. Для этого записывали ИК-спектры пленок сополимеров, отлитых из раствора хлороформа. Измеряли отношение оптической плотности полос поглощения D_{1728} и D_{1680} , соответствующих валентным колебаниям связи С=О метакрилатных и винилпирролидоновых звеньев, и строили зависимости D_{1728}/D_{1680} от содержания диметакрилата и ДТ в мономерной смеси.

Содержание диметакрилатных звеньев в сополимере определяли из зависимости оптической плотности полосы поглощения связи С=О метакрильных групп в сополимере ВП–ДМЭГ от его концентрации в растворе. В качестве калибровочного графика использовали зависимость оптической плотности полосы поглощения связи С=О раствора линейного ПММА с $M_n = 15 \times 10^3$ от его концентрации в растворе. Растворителем служил хлороформ.

Содержание остаточных связей С=C в разветвленных сополимерах находили озонлизом, используя анализатор двойных связей АДС-4М. Для этого готовили растворы сополимеров в CHCl_3 . Стандарт – стильбен. Записывали кривые поглощения озона раствором сополимера. Используя значения площадей S под кривыми, определяемые с помощью интегратора, рассчитывали содержание двойных связей (моль двойных связей/г) по формуле

$$[C=C] = (S_n - S_p)m_{\text{ст}}/MMm_n(S_{\text{ст}} - S_p) \times 100\%,$$

где $m_{\text{ст}}, m_n$ – навески стильбена и сополимера, г; MM – мольная масса стильбена; $S_{\text{ст}}, S_n, S_p$ – площадь пиков растворов стильбена, сополимера и растворителя, импульс.

Характеристическую вязкость линейного гомополимера ПВП и его сополимеров с диметакрилатами измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.56 или 0.73 мм в изопропиловом спирте и в воде при 25°C. Для расчета средневязкостной массы M_n линейного ПВП, полученного в отсутствие и в присутствии ДТ, использовали эмпирическое уравнение $[\eta] = 1.4 \times 10^{-4} \times M_n^{0.7}$ [8].

Локальную молекулярную динамику малых фрагментов и групп полимерных цепей в сополимерах разного состава исследовали методом фотохромного зонда [9]. С этой целью в полученные сополимеры вводили 6-нитроспиропиран, содержание которого составляло 0.1–0.2 мас. % в расчете на полимер. Пленки полимеров толщиной ~10–15 мкм отливали из хлороформа, сушили при 20°C до постоянной массы и хранили в темноте. Для облучения пленок полимеров, содержащих 6-нитроспиропиран, использовали лампу ДРТ-400, снабженную фильтром УФС-5. Время облучения составляло 10 с. Кинетику перехода окрашенной мероцианиновой формы в исходную

структуру 6-нитроспиропирана в полимерах различного состава и строения изучали с помощью абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре “Spesord M-40” в темновых условиях. Регистрировали изменение оптической плотности D полосы поглощения окрашенной формы СП как функцию времени и рассчитывали отношение D_t/D_0 , где D_0 и D_t соответствуют начальному и текущим значениям оптической плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические закономерности сополимеризации ВП с диметакрилатами и строение разветвленных сополимеров

Трехмерная радикальная сополимеризация моно- и мультифункциональных сомономеров — эффективный способ синтеза сетчатых и разветвленных макромолекулярных структур [6, 10]. Введение агентов передачи цепи позволяет ограничить рост полимерных цепей и предотвратить реакции внутри- и межмолекулярного сшивания, а также образование нерастворимого сетчатого полимера. Разветвлению полимерных цепей может препятствовать реакция образования малых циклов вследствие взаимодействия реакционноспособных связей С=С соседних цепей или внутрицепного взаимодействия. Однако данный процесс можно минимизировать, изменяя соотношение агента передачи цепи и бифункционального мономера в реакционной системе. При этом в одних и тех же условиях синтеза, варьируя природу второго сомономера, с помощью трехмерной радикальной сополимеризации в присутствии агентов передачи цепи могут быть получены разветвленные сополимеры широкого ассортимента [11, 12]. Индивидуальные особенности их строения и ММР определяются химическим строением обоих сомономеров и их соотношением.

В настоящей работе в качестве винилового мономера использовали ВП, характеризующийся меньшей реакционной способностью по сравнению с (мет)акрилатами.

Структура (содержание звеньев ВП и диметакрилата, их распределение в полимерных цепях) разветвленных сополимеров определяется реакционной способностью сомономеров и составом исходной реакционной смеси. Согласно данным книги [1], константы сополимеризации ВП и метилметакрилата соответственно равны: $r_1 = 0.16$ и $r_2 = 1.30$. Можно полагать, что при замене ММА диметакрилатом реакционная способность мономеров изменяется незначительно. Тогда на начальных стадиях процесса следует ожидать образование сополимера, обогащенного звеньями диметакрилата.

Результаты ИК-спектроскопии подтвердили справедливость этого предположения. На рис. 1 приведены зависимости конверсии мономеров

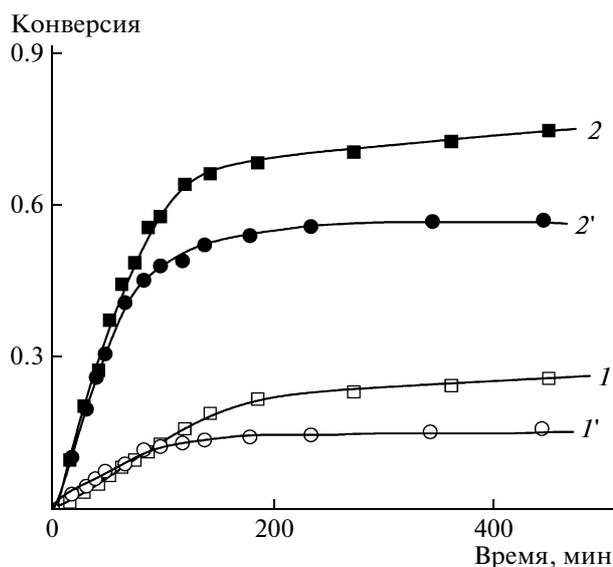


Рис. 1. Зависимость степени превращения ВП (1, 1') с ДМЭГ (2, 2') в массу, рассчитанная по убыли интенсивности полос поглощения при 844 см^{-1} (1, 1') и $\nu = 812\text{ см}^{-1}$ (2, 2'), соответствующих деформационным колебаниям атома Н в винильной группе ВП и ДМЭГ. Состав мономерных смесей ВП : ДМЭГ = 80 : 20 (1, 2) и 40 : 60 мол. % (1', 2'). Сополимеризация в массе при 28°C в присутствии 5 мас. % дициклогексилпероксидикарбоната.

ДМЭГ и ВП от времени, рассчитанные по убыли интенсивности соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах для двух составов мономерных смесей. Видно, что в обоих случаях скорость превращения ВП оказывается существенно ниже, чем ДМЭГ.

Предельная конверсия C_{max} связей С=С обоих сомономеров определяется составом исходной мономерной смеси. При соотношении ВП : ДМЭГ = 80 : 20 (мол. %) величины C_{max} для ВП и ДМЭГ составляют соответственно 25 и 76% (рис. 1, кривые 1, 2). Понижение содержания ВП в смеси с ДМЭГ до 40 мол. % приводит к уменьшению значений C_{max} для обоих сомономеров (рис. 1, кривые 1', 2'), которые составляют 16 и 58% для ВП и ДМЭГ. При гомополимеризации ДМЭГ в тех же условиях, по нашим данным, значение C_{max} не превышает 50%. Таким образом, разбавление ДМЭГ виниловым мономером способствует росту конверсии связей С=С бифункционального сомономера, по-видимому, в результате повышения эффективной реакционной способности “повешенных” С=С-связей ДМЭГ, присоединенных к каркасу полимерной сетки.

Итак, независимо от состава исходной мономерной смеси, образующиеся сополимеры обогащены звеньями более реакционноспособного сомономера — ДМЭГ, при этом большая часть ВП остается непрореагировавшей.

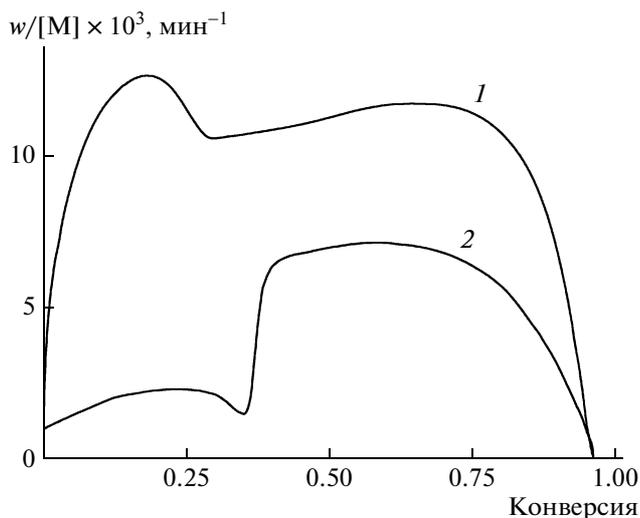


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости сополимеризации ВП и ДМЭГ от общей конверсии мономеров в отсутствие ДТ (1) и в присутствии 15 мол. % ДТ (2) в этаноле (80 мас. %) при 60°C. Состав мономерной смеси ВП : ДМЭГ = 100 : 15 мол. %. [ДАК] = 2×10^{-2} моль/л. [ТЕМПО] = 4×10^{-4} моль/л.

Для предотвращения спонтанной полимеризации исходной смеси при изучении кинетики сополимеризации ВП с ДМЭГ в этаноле методом изотермической калориметрии добавляли сильный ингибитор ТЕМПО [6]. По окончании индукционного периода ($\tau \sim 60$ мин), наблюдаемого на кривых $C = f(t)$ или $w/[M] = f(t)$, регистрировали тепловыделение. На рис. 2 (кривая 1) приведена кинетическая кривая сополимеризации ВП и ДМЭГ в этаноле в координатах $w/[M] = f(C)$. Обращает на себя внимание ее необычный вид. Первый участок кинетической кривой, лежащий в области начальных и средних (до $C \sim 0.3$) конверсий, характеризуется вначале резким возрастанием приведенной скорости ($w/[M]$) процесса, максимум ($w/[M]_1$) которой достигается при $C \sim 0.18$, а затем ее небольшим снижением. На данном участке, по-видимому, происходит радикальная сополимеризация ДМЭГ с ВП. Второй участок, вероятно, обусловлен протеканием привитой полимеризации ВП к сополимеру, содержащему “повешенные” связи $C=C$, а также его гомополимеризации. На этом участке приведенная скорость меняется незначительно, и ее значение близко к величине ($w/[M]_1$); на предельных конверсиях наблюдается автоторможение реакции.

Добавка ДТ в реакционную систему приводит к заметному понижению скорости сополимеризации с ДМЭГ особенно на первом участке (рис. 2, кривая 2). Это может быть вызвано несколькими причинами. В результате реакции передачи цепи радикал роста отрывает атом Н от агента передачи цепи и образуется радикал RS^{\cdot} , реагирующий далее с мономерами с константой

скорости иницирования меньшей, чем их константа скорости роста [13]. Кроме того, в случае трехмерной радикальной сополимеризации в присутствии агента передачи цепи образуются короткие полимерные цепи. Это приводит к подавлению реакций циклизации и сшивания, ограничению процесса формирования и роста микрогелевых частиц [14] и проявляется в снижении скорости реакции. Естественно, что максимальная приведенная скорость реакции на первом участке сдвигается в область более высоких конверсий ($C = 0.24$). Однако на втором участке понижение скорости по сравнению с полимеризацией в отсутствие ДТ не столь значительно.

Имеются данные [1], что при взаимодействии эквимольных количеств ВП и меркаптосоединений возможно образование аддукта ВП–ДТ. Но при меньшей концентрации меркаптосоединений они выступают в качестве регуляторов ММ образующегося полимера. Можно полагать, что при всех использованных в работе соотношениях ВП : ДТ передатчик цепи является регулятором ММ образующегося сополимера и встраивается в полимерные цепи, расходясь в реакции передачи цепи.

Изменения в кинетике реакции, вызванные реакцией передачи цепи, приводят к коренным изменениям в структуре сополимера. Так, сополимер ВП с ДМЭГ, полученный в отсутствие ДТ, нерастворим и имеет сетчатую структуру. Соплимер, синтезированный в присутствии ДТ, растворим во многих органических средах и представляет собой сложную смесь макромолекул различного строения (линейных, разветвленных и сверхразветвленных) [3].

При перемешивании растворов сополимеров известной концентрации в хлороформе с водой и последующего разделения водно-органической смеси и сушки водного раствора в вакууме был выделен полимерный продукт. Его содержание, согласно данным гравиметрии, составляет не более 10%. Методом ИК-спектроскопии он был идентифицирован как гомополимер ПВП. В ИК-спектре полимера отсутствовала характерная полоса поглощения связи $C=O$ метакрилатных групп. Наличие линейного ПВП было обнаружено во всех синтезированных продуктах. Его накопление, по-видимому, вызвано исчерпанием диметакрилата в реакции сополимеризации и гомополимеризацией непрореагировавшего ВП.

Методом ИК-спектроскопии исследован состав сополимеров на основе ВП. В ИК-спектрах сополимеров присутствуют полоса поглощения связи $C=O$ метакрилатных звеньев при $\nu = 1728$ cm^{-1} , а также полосы поглощения, обусловленные “повешенными” $C=C$ -связями диметакрилата, из-за недостаточной интенсивности которых не представляется возможным их количественное определение. На рис. 3 приведены зависимости отношения оптических плотностей связи $C=O$ метакри-

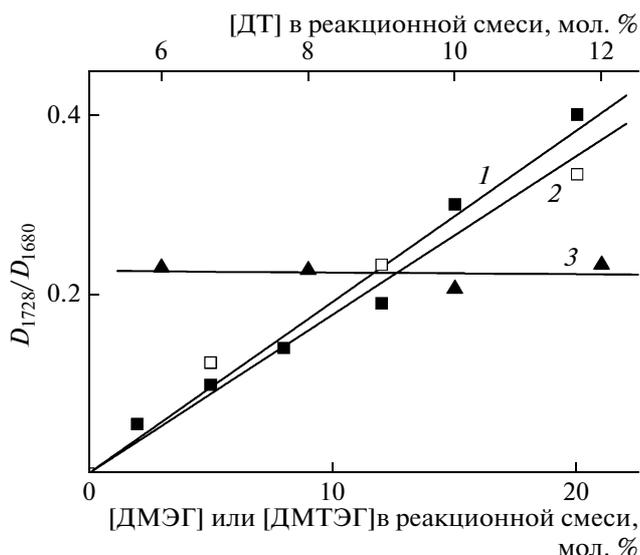


Рис. 3. Зависимости отношения оптической плотности связи С=О метакрилатных и ВП-звеньев в сополимерах ВП–ДМЭГ (1), полученных из реакционных смесей ВП–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, 100 : 5 : 5, 100 : 8 : 8, 100 : 12 : 12, 100 : 15 : 15, 100 : 20 : 20; в сополимерах ВП–ДМТЭГ (2, 3), полученных из реакционных смесей ВП–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5, 100 : 12 : 12, 100 : 20 : 20 и 100 : 12 : 6, 100 : 12 : 8, 100 : 12 : 10 соответственно.

латных звеньев при $\nu = 1728 \text{ см}^{-1}$ и винилпирролидоновых звеньев при $\nu = 1680 \text{ см}^{-1}$ (D_{1728}/D_{1680}) в полученных сополимерах. Видно (кривые 1, 2), что с ростом концентрации ДМЭГ и ДМТЭГ в реакционной смеси симбатно увеличивается содержание звеньев диметакрилатов в сополимерах, полученных при эквимольном соотношении диметакрилат : ДТ. В сополимерах ВП и ДМТЭГ, синтезированных при условии $[DMTEG] \geq [DT]$, величина D_{1728}/D_{1680} остается постоянной и не зависит от концентрации ДТ (рис. 3, кривая 3). Это означает, что определяющую роль в строении сополимеров имеет соотношение мономеров. ДТ регулирует длину первичных полимерных цепей [11] и не влияет на содержание в них звеньев сомономера.

Содержание ДМЭГ (мол. %) в сополимерах ВП–ДМЭГ, полученных при условии $[DMAG] = [DT]$, было определено ИК-спектроскопически из зависимости $D = f([VP-DMAG])$ с использованием калибровки по ПММА. Зависимость содержания ДМЭГ в сополимерах ВП–ДМЭГ m от концентрации ДМЭГ в исходных мономерных смесях ВП–ДМЭГ–ДТ разного состава M показана на рис. 4. Кривая 2 представляет собой теоретическую зависимость $m = f(M)$, соответствующую полному расходу ДМЭГ в реакции сополимеризации с ВП. Видно, что при концентрации ДМЭГ в исходных мономерных смесях 2–12 мол. % различия в величинах m незначительны, т.е. практически весь ДМЭГ расходуется в со-

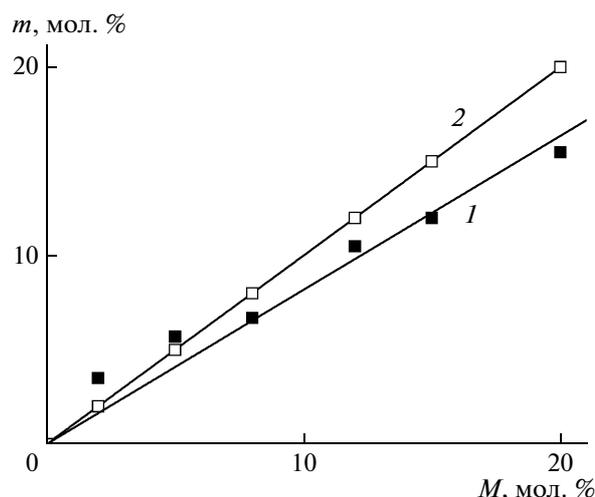


Рис. 4. Зависимость содержания метакрилатных звеньев m в сополимерах ВП–ДМЭГ, полученных при условии $[DMAG] = [DT]$, от содержания ДМЭГ в исходных мономерных смесях M ВП–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, 100 : 5 : 5, 100 : 8 : 8, 100 : 12 : 12, 100 : 15 : 15, 100 : 20 : 20: 1 – экспериментально найденные с помощью ИК-спектроскопии, 2 – соответствуют полному расходу ДМЭГ в сополимеризации с ВП и включению его в состав сополимера.

полимеризации и входит в состав сополимеров. При содержании ДМЭГ в исходных мономерных смесях 15 и 20 мол. % различие между значениями m возрастает и достигает 3–5 мол. %. Это указывает на неполный расход ДМЭГ в сополимеризации с ВП. Различия в значениях m оказываются еще более существенными в сополимерах ВП–ДМТЭГ и ВП–ДМГД, полученных из реакционных смесей с высоким содержанием диметакрилатов и ДТ. Причинами заниженного значения m , вероятно, являются наличие в их композиционном составе микрогелевых частиц и связанная с этим их ограниченная растворимость, а также уменьшение конверсии связей С=С диметакрилатов по мере увеличения их концентрации и ДТ в реакционных смесях (15 и 20 мол. %). В момент остановки процесса (через 5.5 ч для всех составов реакционных смесей) часть диметакрилата остается непрореагировавшей, не входит в состав сополимера и удаляется в процессе его высушивания в вакууме.

Разветвленные полимеры, синтезируемые радикальной сополимеризацией, содержат, как правило, непрореагировавшие связи С=С бифункциональных мономеров. На рис. 5 приведены зависимости содержания связей С=С в синтезированных сополимерах, полученные с помощью озонолиза. Видно (кривые 1–3), что увеличение в составе сополимеров звеньев разветвителя независимо от строения последнего приводит к росту содержания непрореагировавших

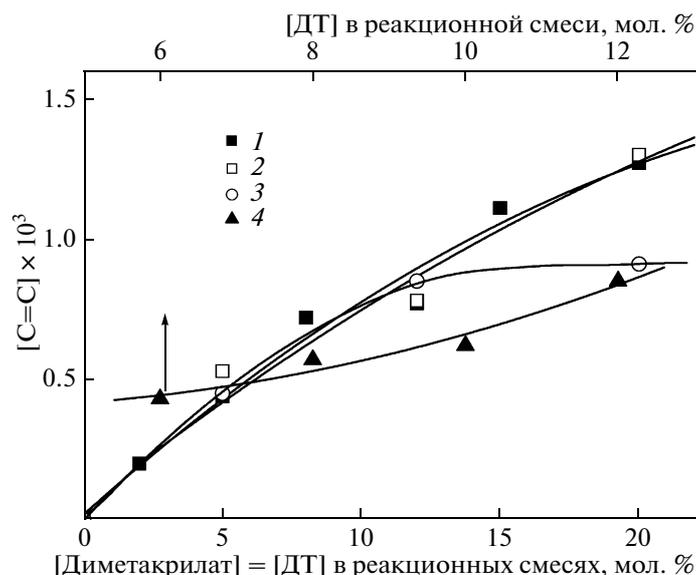


Рис. 5. Содержание остаточных связей С=С (моль двойных связей/г вещества) в сополимерах ВП–ДМЭГ (1), полученных из реакционных смесей ВП–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2, 100 : 5 : 5, 100 : 8 : 8, 100 : 12 : 12, 100 : 15 : 15, 100 : 20 : 20; в сополимерах ВП–ДМГД (2), полученных из реакционных смесей ВП–ДМГД–ДТ состава 100 : 5 : 5, 100 : 12 : 12, 100 : 20 : 20; в сополимерах ВП–ДМТЭГ (3, 4), синтезированных соответственно из реакционных смесей ВП–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5, 100 : 12 : 12, 100 : 20 : 20 и 100 : 12 : 6, 100 : 12 : 8, 100 : 12 : 10.

связей С=С. Так, сополимеры, полученные в присутствии 20 мол. % разветвителя, содержат максимальное количество “подвешенных” связей С=С. В сополимерах, синтезированных при неэквивальных соотношениях ДМТЭГ и ДТ, равных 12 : 10, 12 : 8, 12 : 6, содержание связей С=С уменьшается по мере снижения концентрации ДТ в реакционной смеси (рис. 5, кривая 4). Можно полагать, что сополимеры ВП–ДМТЭГ, полученные из реакционных смесей ВП–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 и 100 : 12 : 6, будут существенно различаться строением и степенью разветвления: например, при уменьшении концентрации ДТ содержание “подвешенных” связей С=С в сополимере уменьшается, вероятно, в результате их участия в реакциях роста и разветвления.

Синтезированные сополимеры ВП с диметакрилатами при 20°C в зависимости от состава представляют собой аморфные порошки и высоковязкие жидкости, они растворимы во многих органических средах (спирты, хлороформ и т.д.), однако плохо растворяются в воде. Так, введение уже 2 мол. % ДМЭГ и ДТ приводит к ограничению растворимости сополимеров в воде из-за изменения гидрофильно-гидрофобного баланса макромолекул, которые приобретают дифильный характер, поскольку состоят из гидрофильных (ВП) и гидрофобных компонентов (метакрилатные звенья, остатки ДТ, внедренные в полимерные цепи), различающихся по своей термодинамической совместимости и растворимости. В пользу усиления гидрофобного характера разветвленных макромолекул свидетельствуют данные ИК-спектроскопии. С увеличением со-

держания в них гидрофобных звеньев ДМЭГ и ДТ существенно уменьшается количество сорбированной воды по сравнению с линейным полимером, о чем свидетельствует снижение интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям группы ОН при $\nu \sim 3430 \text{ см}^{-1}$.

Поведение сополимеров на основе ВП в растворе

На рис. 6 представлены типичные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ линейного полимера ВП и разветвленных сополимеров ВП–ДМЭГ, полученных при эквивальном соотношении диметакрилат : ДТ, от их концентрации в изопропиловом спирте. В табл. 1 приведены значения характеристической вязкости линейного ПВП и разветвленных сополимеров на основе ВП, а также значения константы Хаггинса k' .

Исходя из значений характеристической вязкости линейных ПВП, измеренных в воде, были рассчитаны значения M_{η} полимеров, синтезированных радикальной полимеризацией в этаноле в отсутствие ДТ и в присутствии 2 мол. % ДТ. Оказалось, что эти линейные полимеры ВП имеют соответственно значения $M_{\eta} \sim 3 \times 10^4$ и 2.5×10^4 . Небольшое понижение величины M_{η} обусловлено реакцией передачи цепи ДТ на макрорадикалах ВП.

Вязкостные характеристики линейного ПВП, полученного в отсутствие ДТ, в воде и в изопропиловом спирте существенно различаются

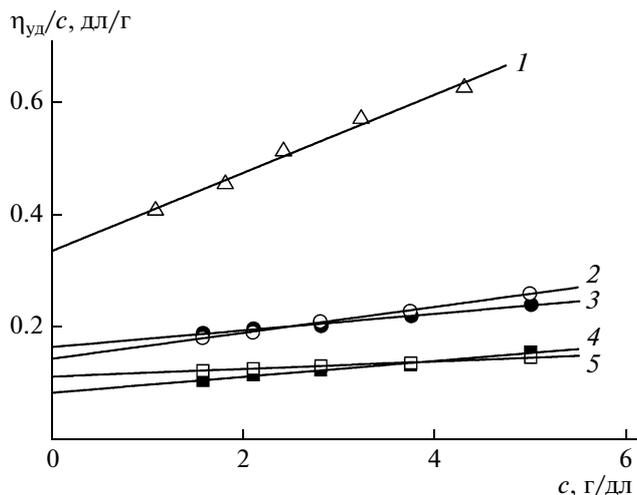


Рис. 6. Зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации линейного ПВП (1) и разветвленных сополимеров ВП–ДМЭГ, полученных из реакционных смесей ВП–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 8 : 8 (2), 100 : 12 : 12 (3), 100 : 15 : 15 (4) и 100 : 20 : 20 (5). Растворитель – изопропиловый спирт. $T = 25^\circ\text{C}$.

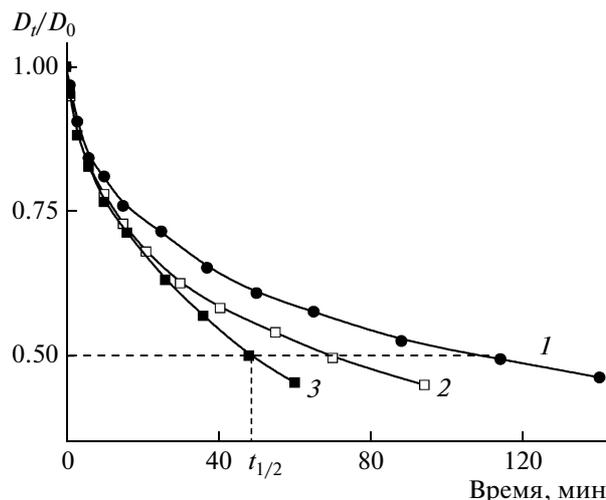


Рис. 7. Кинетические кривые обесцвечивания окрашенной формы фотохромного зонда 6-нитроспиропирана в разветвленных сополимерах ВП–ДМЭГ, полученных из реакционных смесей ВП–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5 (1), 100 : 12 : 12 (2) и 100 : 20 : 20 мол. % (3). $T = 20^\circ\text{C}$. Концентрация 6-нитроспиропирана = 0.1 мас. %.

(табл. 1). Значения $[\eta]$ линейного ПВП в воде почти в 2 раза ниже, а значения константы Хаггинса k' почти в 4 раза выше. Это указывает на то, что по сравнению с водой изопропиловый спирт является лучшим растворителем для линейного ПВП. Введение в состав линейного ПВП 2 мол. % ДТ существенно не влияет на значение $[\eta]$ в воде, однако значения константы Хаггинса k' понижаются примерно вдвое (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что в разветвленных сополимерах ВП–ДМЭГ, ВП–ДМГД и ВП–ДМТЭГ значения $[\eta]$ понижаются с увеличением содержания диметакрилата и ДТ. В соответствии с уравнением Марка–Куна–Хаувинка это может быть обусловлено снижением средневязкостной ММ полидисперсных сополимеров, а также уменьшением константы α , характеризующей конформацию макромолекул в растворе. Значения константы Хаггинса k' лежат в широком интервале. Для большинства исследованных сополимеров $k' \geq 0.5$, и изопропиловый спирт для них является плохим растворителем, в котором макромолекулярные клубки слабо набухают.

Вязкостные характеристики сополимеров ВП–ДМЭГ и ВП–ДМГД, полученных из реакционных смесей одних и тех же составов, близки и практически не зависят от строения разветвляющих агентов ДМЭГ и ДМГД. Однако значения $[\eta]$ и k' сополимеров ВП–ДМТЭГ, синтезированных в тех же условиях, оказываются ниже по сравнению с сополимерами ВП–ДМЭГ и ВП–ДМГД, вероятно, в результате уменьшения их ММ. Снижение ММ разветвленных полиметакрилатов, согласно данным работы [15], обусловлено увеличе-

нием длины олигомерного блока разветвляющего агента при переходе от ДМЭГ к ДМТЭГ. Значения $[\eta]$ и k' сополимеров ВП–ДМТЭГ, полученных при условии $[\text{ДМТЭГ}] > [\text{ДТ}]$, как следует из табл. 1, практически одинаковы. Это указывает на незначительные различия в величинах их ММ и параметра α .

Локальная молекулярная динамика разветвленных сополимеров на основе ВП

Особенностью полимеров разветвленного строения является наличие в них избыточного свободного объема, реализуемого в виде полостей различного размера. Как следствие, уровень локальной молекулярной подвижности полимеров линейного и разветвленного строения может существенно различаться. Часто для оценки свободного объема полимера и свойств, связанных с ним, используют молекулярные зонды. Так, например, эффективным инструментом исследования свойств дендримерных макромолекул служат молекулы люминесцентных красителей, включенные в дендример по типу “хозяин–гость” [16]. О свойствах, связанных с локальным свободным объемом разветвленных сополимеров и подвижностью полимерных цепей, судят по кинетике обесцвечивания окрашенной формы фотохромного зонда, введенного в полимерные матрицы [9, 12]. В настоящей работе для оценки локальной молекулярной подвижности в зависимости от строения разветвленных сополимеров был использован фотохромный зонд 6-нитроспиропиран, который после облучения УФ-светом в результате разрыва

Таблица 1. Вязкостные характеристики линейного полимера ВП и его разветвленных сополимеров

(Со)полимер	Состав реакционной смеси ВП : диметакрилат : ДТ, мол. %	$[\eta]$, дл/г	k'
ВП	100 : 0 : 0	0.34	0.62
	100 : 0 : 0	0.18*	2.47
	100 : 0 : 2	0.17*	1.04
ВП–ДМЭГ	100 : 2 : 2	0.23	0.54
	100 : 5 : 5	0.22	0.44
	100 : 8 : 8	0.14	1.10
	100 : 12 : 12	0.17	0.54
	100 : 15 : 15	0.08	1.98
ВП–ДМГД	100 : 20 : 20	0.11	0.52
	100 : 5 : 5	0.20	0.61
	100 : 12 : 12	0.17	0.56
ВП–ДМТЭГ	100 : 20 : 20	0.12	0.55
	100 : 5 : 5	0.16	0.75
	100 : 12 : 12	0.13	0.60
	100 : 20 : 20	0.10	0.37
	100 : 12 : 10	0.08	2.85
	100 : 12 : 8	0.08	3.24
	100 : 12 : 6	0.09	3.22

* Измерены в воде и использованы для расчета M_n линейных ПВП.

Таблица 2. Величина времени полупревращения $t_{1/2}$ реакции превращения мероцианина в 6-нитроспиропиран в полимерных матрицах ВП–ДМЭГ и ВП–ДМГД

(Со)полимер	Состав реакционных смесей ВП : диметакрилат : ДТ, мол. %	$t_{1/2}$,* мин
ВП–ДМЭГ	100 : 5 : 5	109
	100 : 12 : 12	70
	100 : 20 : 20	49
ВП–ДМГД	100 : 5 : 5	125
	100 : 12 : 12	96
	100 : 20 : 20	41

* Измерено в первом цикле облучения.

ковалентной связи С–О переходит в окрашенную форму – мероцианин, представляющий собой амфотерный ион, способный в результате термической или фотохимической реакции обратимо восстанавливаться до исходной структуры.

Типичные кинетические кривые обесцвечивания мероцианина в разветвленных сополимерах ВП–ДМЭГ различного состава и степени разветвления приведены на рис. 7, а значения времени полупревращения $t_{1/2}$ обесцвечивания мероцианина, соответствующего превращению половины его молекул, в разветвленных сополимерах, полученных в присутствии 5, 12 и 20 мол. % ДМЭГ и ДМГД и эквивольного по отношению

к диметакрилату количества ДТ – в табл. 2. С уменьшением количества бифункционального мономера, т.е. с понижением степени разветвления макромолекул и увеличением их гидрофильности, скорость превращения мероцианина в исходную форму 6-нитроспиропирана уменьшается, что, по-видимому, связано со взаимодействием мероцианина с полярной матрицей сополимера [9].

Во всех случаях кинетические кривые могут быть аппроксимированы как минимум двумя экспонентами, что обусловлено, вероятно, дисперсией распределения по размерам полостей, в которых локализируются молекулы фотохромного соединения, и неоднородностью структуры полимерной матрицы.

Авторы благодарят А.А. Батурину за помощь в определении содержания связей С=C в разветвленных сополимерах методом озонлиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
2. Кири Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
3. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // *Polymer*. 2000. V. 41. P. 6027.
4. Baudry R., Sherrington D.C. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 5230.
5. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Кузнецов С.И., Ионова И.А., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // *Высокомолек. соед. А*. 2008. Т. 50. № 3. С. 418.
6. Королев Г.В., Могилевич М.М. Трехмерная радикальная полимеризация. Сетчатые и разветвленные полимеры. СПб.: Химиздат, 2006.
7. Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Кирюхин Д.П., Мунихес В.М., Лелюх А.И., Ульянова Н.Н., Барановская И.А., Кленин С.И. // *Высокомолек. соед. А*. 1991. Т. 33. № 10. С. 2151.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 431.
9. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Королев Г.В., Грачев В.П., Алдошин С.М. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2007. № 2. С. 191.
10. Королев Г.В. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. С. 222.
11. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480.
12. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Ожиганов В.В., Грачев В.П., Алдошин С.М. // *Докл. РАН*. 2007. Т. 417. С. 646.
13. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения, М.: Издательский центр "Академия", 2006.
14. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. *Высокомолек. соед. А*. 2006. Т. 48. № 7. С. 1081.
15. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 6. P. 2096.
16. Ceroni P., Bergamini G., Marchioni F., Balzani V. // *Prog. Polym. Sci.* 2005. V. 30. P. 453.

УДК 541(64+15):547.426.1

СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ПРЕДВАРИТЕЛЬНО РАДИОЛИЗОВАННОМ ГЛИЦЕРИНЕ

© 2010 г. А. И. Большаков, С. И. Кузина, Д. П. Кирюхин

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

Поступила в редакцию 24.02.2009 г.
Принята в печать 09.04.2009 г.

Исследована спонтанная полимеризация акриламида в предварительно γ -облученном глицерине. Инициатором процесса является образующийся при γ -облучении глицерина гидропероксид, предельная концентрация которого наблюдается при малых дозах облучения. При добавлении акриламида гидропероксид распадается на радикалы, инициирующие полимеризацию. Установлено, что на образование гидропероксида оказывают влияние продукты радиолиза, технические примеси в глицерине и температура.

Ранее [1–3] нами была обнаружена и исследована спонтанная полимеризация акриламида в глицерине в интервале 77–350 К. Показано, что для проведения полимеризации необходима стадия активации глицерина (УФ-облучение). Под действием ультрафиолета происходит образование и стабилизация гидропероксидов, распад которых на радикалы при добавлении мелкодисперсного порошка акриламида приводит к радикалам акриламида и инициированию полимеризации.

Спонтанную полимеризацию акриламида наблюдали также при γ -радиационной активации глицерина [2], однако детально этот процесс не исследовали. Настоящая работа посвящена изучению особенностей спонтанной полимеризации акриламида в предварительно γ -облученном глицерине и исследованию закономерностей данного процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Акриламид очищали перекристаллизацией из ацетона, высушивали и измельчали до размера частиц ≤ 100 мкм. Глицерин квалификации ч. и ч.д.а. (99.3%) дополнительной очистке не подвергали. Радиолиз осуществляли при 77 и 295 К на установке “Гамма ток-100” (источник излучения изотоп ^{60}Co , мощность дозы 0.3 Гр/с). Мелкодисперсную взвесь готовили добавлением 20 мас. % акриламида в предварительно радиолитованный глицерин и перемешивали в течение 10 с. Вакуумирование образцов не проводили, так как предварительно было установлено, что растворенный кислород воздуха не оказывает влияния на полимеризацию. После термостатирования образцов в

светонепроницаемом термостате (чтобы избежать образования активных частиц от действия обычного дневного освещения [2]) при 295 К в течение 60 мин полимер отделяли от глицерина и непрореагировавшего акриламида этанолом и сушили до постоянной массы. Выход полимера определяли гравиметрически. В качестве ингибитора полимеризации использовали стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО. Молекулярную массу полимера определяли методом вискозиметрии. Глицерин (после проведения полимеризации) регенерировали, отмывая его от полимера этанолом, этанол удаляли вакуумированием.

Спектры ЭПР γ -облученного при 77 К глицерина регистрировали на радиоспектрометре X-диапазона при той же температуре и мощности СВЧ-поля $\sim 10^{-4}$ Вт (насыщение сигнала ЭПР проводили в диапазоне мощности до 10 мВт).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение акриламида в предварительно γ -облученный при комнатной температуре глицерин способствует образованию полимера. Зависимость выхода полимера от времени термостатирования (при 295 К) представлена на рис. 1. Реакция развивается самопроизвольно, независимо от дозы облучения, не имеет индукционного периода и начинается сразу после добавления мономера. Методом калориметрии было установлено [1], что инициирование и рост полимерных цепей происходят в процессе растворения твердого акриламида. Добавление к облученному глицерину ингибиторов радикальной полимеризации (гидрохинона, ТЕМПО) перед приготовлением смеси с акриламидом не приводит к образованию поли-

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

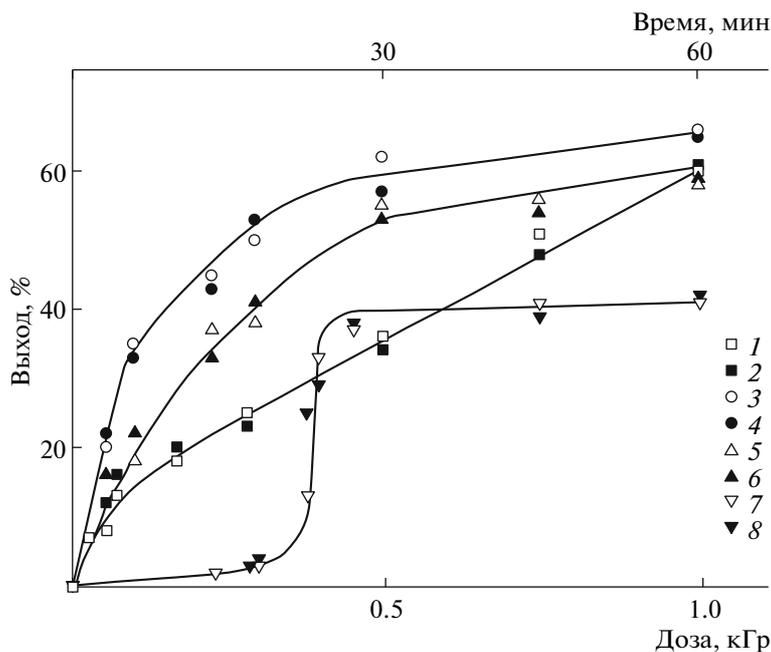


Рис. 1. Зависимость выхода полиакриламида в предварительно γ -облученном глицерине квалификации ч.д.а. (1–6) и ч. (7, 8) от длительности термостатирования (1, 2) (доза 2.3 кГр, температура 295 К) и дозы облучения при 295 К (3, 4); 77 К (5–8) образцов, содержащих (1, 3, 5, 7) и не содержащих (2, 4, 6, 8) растворенный кислород воздуха.

мера. Следовательно, реакция спонтанной полимеризации протекает по радикальному механизму, причем растворенный кислород воздуха не влияет на полимеризацию (рис. 1, кривая 1). Выход полимера монотонно растет с продолжительностью термостатирования (кривые 1, 2) и зависит от дозы облучения (кривые 3, 4). При дозе 1 кГр и выдерживании в термостате в течение

60 мин выход достигает максимального значения $\sim 60\%$ (кривые 3, 4).

Полученные результаты позволяют заключить, что при радиоллизе глицерина наблюдается образование и стабилизация активных частиц (АЧ), инициирующих полимеризацию акриламида, и кислород воздуха не влияет на данный процесс. Аналогичные результаты получены в работе [2] для предварительно фотолизированного глицерина.

Была исследована скорость накопления и распада АЧ и их расходования на образование полимера. Так как спонтанная полимеризация акриламида в глицерине протекает по радикальному механизму, для определения содержания АЧ использовали ингибитор (ТЕМПО). В облученный глицерин добавляли некоторое количество нитроксильных радикалов и по его концентрации, необходимой для полного ингибирования полимеризации, находили содержание АЧ.

На рис. 2 приведена зависимость концентрации АЧ от дозы γ -облучения глицерина. Радиационно-химический выход АЧ, определенный по начальному участку кривой накопления, составляет $G_{\text{АЧ}} \sim 10^{-2}$ на 100 эВ поглощенной энергии. Выход свободных радикалов в глицерине $G_{\text{R}} \sim 5.7$, что хорошо согласуется с известными данными [4]. Следовательно, доля АЧ от общего количества образующихся радикалов составляет $\sim 2 \times 10^{-3}$. С увеличением дозы облучения концентрация АЧ монотонно повышается, достигая при дозе 35 кГр

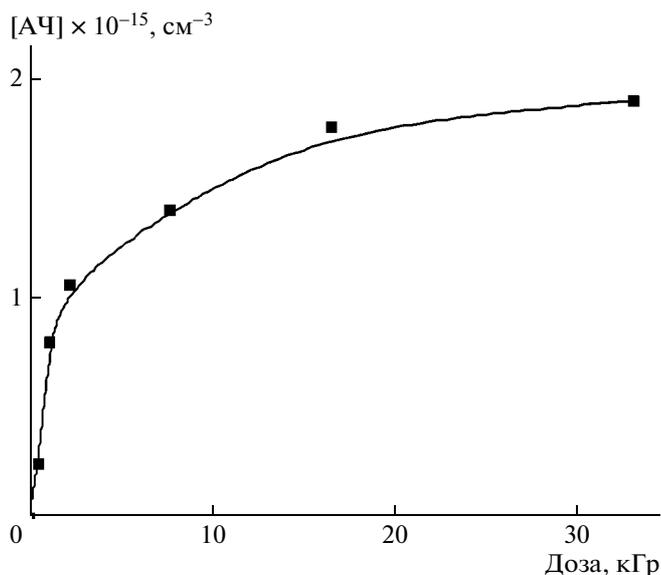


Рис. 2. Зависимость концентрации АЧ от дозы предварительного γ -облучения глицерина.

предельного значения $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Замедление накопления АЧ при малых дозах облучения и низкий предельный выход могут быть связаны как с разрушением АЧ под действием радиации [5], так и с накоплением побочных продуктов радиолиза, ингибирующих реакцию образования АЧ. В случае активации глицерина УФ-светом появление побочных продуктов маловероятно. Поэтому при фотоллизе концентрация АЧ растет линейно с временем облучения и в течение ~ 20 ч (при $\lambda \geq 236$ нм) достигает существенно большего значения $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [2, 3]. При радиационной активации предельный выход полимера ($\sim 60\%$) наблюдается при дозе 1 кГр (рис. 1), концентрации АЧ в системе $\sim 6.5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2). При дальнейшем накоплении АЧ до предельного значения $\sim 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ выход и ММ полимера не увеличивались; последняя оставалась постоянной ($\sim 10^5$) при изменении концентрации АЧ более чем на порядок. Эти результаты позволяют заключить, что в реакции образования полимера расходуется $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ активных частиц. Коэффициент передачи цепи (отношение длины кинетической цепи к длине материальной цепи), полученный на основании приведенных данных, составляет $\sim 10^4$, что согласуется с результатами исследования радиационной постполимеризации акриламида в растворах глицерина [6].

Избыточное количество накопленных АЧ не участвует в реакции образования полимера и при повторном использовании глицерина (после его регенерации) инициирует полимеризацию акриламида, причем выход полимера достигает $\sim 40\%$. Аналогичные результаты были получены при исследовании спонтанной полимеризации акриламида в фотолизованном глицерине [2, 3].

Неполное расходование АЧ в реакции образования полимера связано с тем, что спонтанная полимеризация акриламида в глицерине не является гомогенным процессом. Инициирование и рост полимерных цепей происходят сразу же при растворении акриламида, что способствует формированию полимерной оболочки вокруг поверхности твердых частиц мономера и гель-глобулярной структуры [1]. Дальнейший рост полимерных цепей происходит внутри глобулы при медленном растворении акриламида и высокой вязкости раствора внутри глобулы. При этом гель-глобулярная структура сохраняется на всем протяжении полимеризации [1]. Большая часть глицерина, содержащего АЧ, находится в отдалении от твердых частиц мономера и не участвует в образовании глобул и полимера. При регенерации глицерина АЧ сохраняются, и их можно снова использовать для инициирования полимеризации акриламида.

Известно, что выход полимера и скорость полимеризации зависит от начальной concentra-

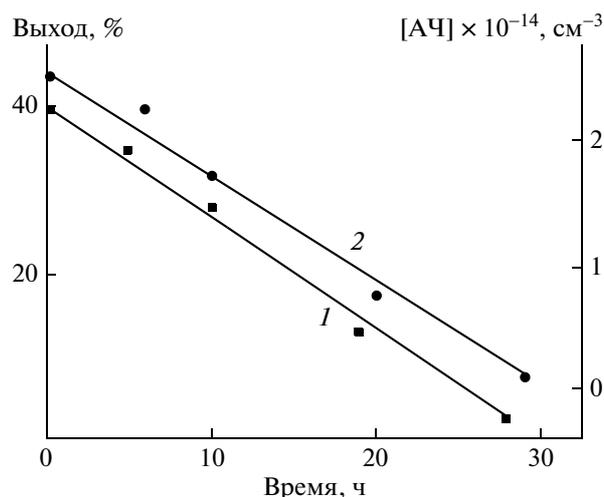


Рис. 3. Зависимость выхода полимера (1) и концентрации АЧ (2) от продолжительности термостатирования предварительно γ -облученного глицерина.

ции активных частиц, инициирующих процесс. При хранении γ -облученного глицерина выход полимера и концентрация образовавшихся АЧ уменьшаются (рис. 3), что связано с самораспадом АЧ. Скорость самораспада, оцененная из полученных данных, составляет $\sim 2.5 \times 10^9 \text{ см}^{-3}/\text{с}$, что совпадает с результатами спонтанной полимеризации акриламида в фотоактивированном глицерине [2, 3].

Можно предположить, что полимеризация акриламида в предварительно облученном глицерине происходит в результате самораспада АЧ на радикалы, инициирующие рост полимерных цепей. Однако при скорости появления радикалов $2.5 \times 10^9 \text{ см}^{-3}/\text{с}$ за время реакции (60 мин) распадается $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ молекул АЧ, что недостаточно для образования $\sim 60\%$ полимера с $M = 10^5$. Действительно, из данных рис. 3 видно, что при концентрации АЧ меньше 10^{14} см^{-3} полимер не образуется. Следовательно, основным вкладом в формирование активных центров, инициирующих полимеризацию, является распад АЧ при взаимодействии акриламида с γ -облученным глицерином в процессе растворения, когда на границе раздела твердой фазы мономера и растворителя возникают межмолекулярные напряжения, ускоряющие распад АЧ.

Необходимо отметить, что полимеризацию акриламида можно наблюдать при добавлении в неактивированный глицерин перекиси бензоила, кумола, диазосоединений и других веществ, широко применяемых в полимерной химии в качестве радикальных инициаторов полимеризации. Обычно распад данных соединений на радикалы происходит при повышенных температурах ($50\text{--}60^\circ\text{C}$). В нашем случае распад инициаторов при

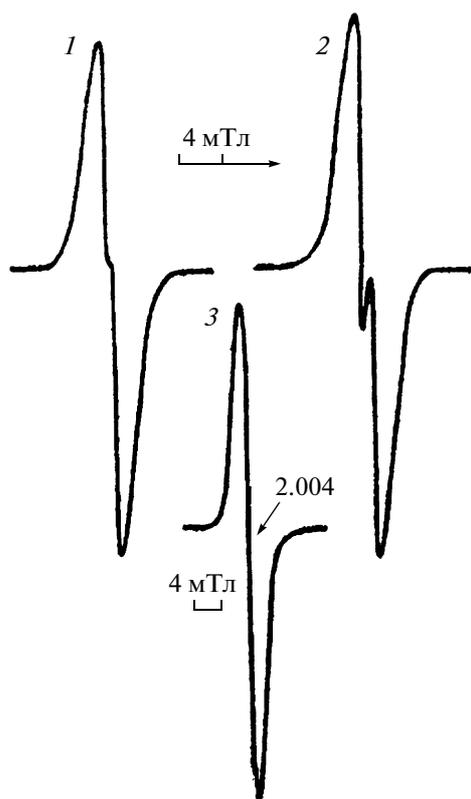


Рис. 4. Спектры ЭПР γ -облученного при 77 К глицерина (доза 20 кГр):

1 – после радиоллиза, 2 – после отбеливания сигнала 1 светом с $\lambda \geq 360$ нм при 77 К, 3 – запись спектра в режиме насыщения.

более низких температурах ($\sim 20^\circ\text{C}$) связан с ролью межмолекулярных взаимодействий при образовании раствора акриламида в глицерине. Однако из-за более высокой энергии активации распада используемых инициаторов (160–170 кДж/моль) по сравнению с энергией распада АЧ в фотолизированном и радиоллизированном глицерине (~ 100 кДж/моль) скорость инициирования, а, следовательно, и скорость полимеризации существенно понижается. Поэтому для получения предельного выхода полимера (50–90%) продолжительность термостабирирования при комнатной температуре увеличивается более чем в 10 раз. Такой эксперимент служит косвенным подтверждением механизма инициирования спонтанной полимеризации акриламида в УФ- и γ -активированном глицерине посредством перекисных соединений, образовавшихся при облучении глицерина.

Ранее было установлено [2, 3], что в УФ-активированном глицерине активными центрами, ответственными за инициирование спонтанной полимеризации, являются гидроперекиси – продукты сенсibilизированного (техническими примесями) фотолиза глицерина. При фотолизе генерируются радикалы, которые при взаимодей-

ствии с молекулами глицерина образуют гидроперекись. Аналогичный механизм формирования АЧ можно предположить и для радиационной активации глицерина. К сожалению, из-за низкой предельной концентрации АЧ ($\sim 2 \times 10^{15}$ см $^{-3}$) в γ -облученном глицерине по сравнению с УФ-облучением ($\sim 10^{17}$ см $^{-3}$) прямым методом иодометрического титрования обнаружить перекисные соединения не удалось.

Поскольку появление активных частиц происходит не только при комнатной, но и при низкой температуре, для выяснения возможного механизма образования гидроперекиси при γ -активации глицерина методом ЭПР исследовали низкотемпературный радиоллиз глицерина. При этом предполагалось, что накопленные в процессе облучения глицерина (при 77 К) свободные радикалы с повышением температуры прореагируют с молекулами глицерина, формируя АЧ. Действительно, присутствие АЧ подтвердилось выходом полимера, который зависел от скорости разогрева радиоллизированных образцов. При нагревании γ -облученного глицерина со скоростью 0.5 град/мин выход полимера достигал $\sim 50\%$, тогда как при скорости 500 град/мин – не более 10%. Снижение выхода можно связать с тем, что при высокой скорости разогрева заготовленные при радиоллизе радикалы не успевали образовать АЧ из-за быстрой рекомбинации.

При γ -облучении глицерина в вакууме или в воздухе в спектрах ЭПР наблюдали слабо разрешенный изотропный дублет с константой сверхтонкого расщепления $\alpha_\alpha^H = 1.5\text{--}1.6$ мТл (рис. 4, спектр 1), который может принадлежать радикалу отрыва водорода от метиленовой группы $\text{CH}_2(\text{OH})\text{--CH}(\text{OH})\text{--C}^\bullet\text{H}(\text{OH})$ [7]. Протон гидроксильной группы в спиртовых радикалах не вносит заметный вклад в СТС спектра, но влияет на ширину линий [4], а кислород уменьшает величину константы расщепления на α -протоне. Слабое разрешение дублета связано с наложением на центр спектра синглетной линии стабилизированных электронов, для удаления которых применили оптическое отбеливание γ -облученных образцов ($\lambda \geq 360$ нм при 77 К). При отбеливании общая концентрация радикалов уменьшилась на 3–4% (что соответствует вкладу стабилизированных электронов), разрешение дублета увеличилось (спектр 2), но полного разрешения дублетных линий не наблюдается. Это дало основание предположить, что среди парамагнитных частиц может быть радикал, синглетный спектр которого подавляет дублетную СТС. Действительно, при мощности СВЧ-поля 10 мВт (в режиме насыщения) был выделен синглет шириной $\Delta H \approx 3.5$ мТ и $g = 2.004$ (спектр 3). По форме и величине g -фактора спектр 3 соответствует радикалу, в котором неспаренный электрон локализован

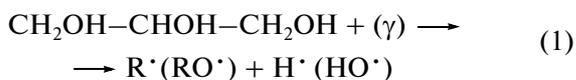
на кислородном атоме. Это может быть оксид-радикал $RO\cdot$, образующийся при отрыве гидроксильного водорода [4] или по реакции взаимодействия атомарного водорода со связями $O-H$ спиртовых групп (концентрация таких радикалов $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

При радиолитическом разложении глицирина возможны диссоциация связи $C-OH$ и образование радикала $HO\cdot$, реакция которого с радикалом $RO\cdot$ приведет к гидропероксиду $ROOH$. Методом ЭПР не удалось обнаружить радикалы $HO\cdot$ из-за низкой предельной концентрации. Однако подтверждением участия этих частиц в формировании гидропероксида могут служить данные полимеризации акриламида в γ -облученном глицирине с добавками воды. В присутствии воды (0.5%) выход полимера повышался более чем в 1.5 раза, что можно связать с увеличением концентрации радикалов $HO\cdot$. С повышением содержания H_2O (выше 0.5%) выход полимера начинает снижаться в результате увеличения скорости растворения акриламида и образования гомогенного раствора [1]. Зависимость выхода полимера от содержания воды в реакционной системе представлена на рис. 5.

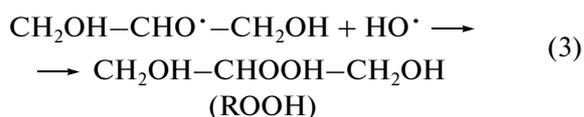
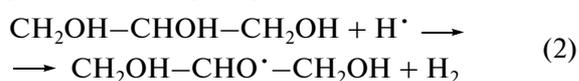
Следовательно, можно заключить, что частицами, инициирующими спонтанную полимеризацию акриламида в γ -облученном глицирине, являются гидроперекиси $ROOH$. Участие в инициировании перекисных соединений $ROOR$, для формирования которых необходима рекомбинация громоздких оксидрадикалов $RO\cdot$, маловероятно. Этот факт подтверждается также неэффективной полимеризацией акриламида в необлученном глицирине с добавкой пероксидов типа $ROOR$.

Возможную схему образования $ROOH$ и инициирование полимеризации акриламида можно представить следующим образом.

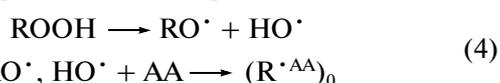
Радиолитическое разложение глицирина с образованием радикалов



Образование гидропероксида $ROOH$



Инициирование полимеризации



Рост полимерной цепи

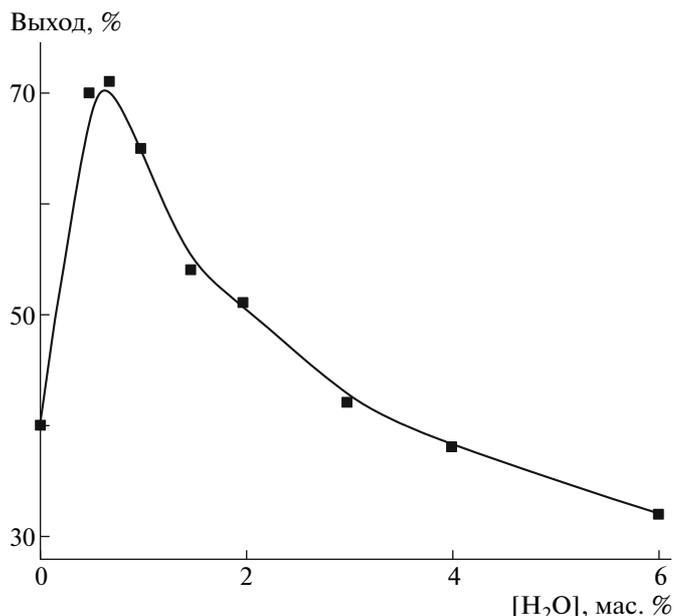
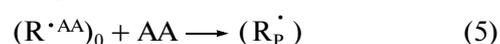


Рис. 5. Зависимость выхода полиакриламида в предварительно радиолитически разложившемся (0.25 кГр, 295 К) водном растворе глицирина от концентрации воды.

Спонтанная полимеризация акриламида в глицирине протекает в режиме “живой” полимеризации, т.е. без обрыва растущих полимерных цепей, и сопровождается образованием гелевой глобулярной структуры образца [1–3]. Безобрывный процесс в условиях вязкой реакционной среды и эффективная передача цепи приводят к получению полимера с высоким выходом ($\sim 60\%$) при малых дозах облучения и низкой концентрации АЧ. Реакция передачи цепи связана с отрывом атома H из α -положения двойной связи молекулы мономера, поскольку метакриламид (ближайший аналог акриламида) не полимеризуется в облученном глицирине.

Как известно, радиационно-химические процессы зависят от присутствия в облучаемой системе примесей. Поэтому чтобы выявить возможное влияние технических примесей в глицирине на образование гидропероксида, была исследована спонтанная полимеризация акриламида в глицирине другой классификации. На рис. 1 приведены зависимости выхода полимера от дозы облучения (при 77 К) глицирина квалификации ч.д.а. (кривые 5, 6) и ч. (кривые 7, 8). Наличие индукционного периода при образовании полимера в глицирине квалификации ч. не связано с присутствием кислорода воздуха, и зависимости выхода полимера от дозы облучения совпадают (кривые 5–8). Следовательно, ингибитором полимеризации является технологическая примесь, присутствующая в глицирине квалификации ч.

Ингибирование полимеризации может происходить на стадиях активации глицирина, иници-

рования и роста полимерных цепей. Повышение температуры облучения до 295 К приводит к увеличению периода индукции от 0.4 до 20 кГр. По величине индукционного периода оценили общее содержание ингибирующей примеси в глицерине квалификации ч.: $\sim 10^{18}$ см⁻³ (~ 0.03 мол. %) при 295 К и $\sim 2 \times 10^{16}$ см⁻³ при 77 К. Уменьшение количества ингибитора (в ~ 50 раз) при понижении температуры облучения до 77 К, возможно, обусловлено частичным выделением его в собственную фазу при охлаждении глицерина. При разогреве до комнатной температуры ингибирующая примесь, находящаяся в собственной фазе, растворяется, однако она не участвует в ингибировании радикальной полимеризации акриламида при дозе, превышающей индукционный период (более 0.3 кГр). Следовательно, индукционный период выхода полимера от дозы облучения связан с ингибированием процесса активации глицерина (образованием ROOH). Для исключения влияния ингибирующей примеси на полимеризацию использовали метод предварительного облучения глицерина дозой, соответствующей индукционному периоду, после чего независимо от классификации глицерина кинетические закономерности полностью воспроизводились.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что спонтанная полимеризация акриламида в радиационно-активиро-

ванном глицерине протекает по тому же механизму, что и при УФ-активации. В обоих случаях инициатором процесса является образующийся при облучении глицерина гидропероксид, который при добавлении акриламида распадается на радикалы, инициирующие полимеризацию. Низкий предельный выход гидропероксида достигается при малых дозах облучения, что обусловлено, очевидно, с деструкцией ROOH под действием радиации и влиянием продуктов радиолиза и технических примесей, ингибирующих реакцию образования гидропероксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большаков А.И., Кирюхин Д.П.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 9. С. 1621.
2. *Большаков А.И., Кузина С.И., Кирюхин Д.П.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 10. С. 1777.
3. *Большаков А.И., Кузина С.И., Кирюхин Д.П.* // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 1. С. 104.
4. *Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Туников В.И.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
5. *Корицкий А.Т., Зубков А.В.* // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 6. С. 227.
6. *Большаков А.И., Баркалов И.М., Гольданский В.И.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 2. С. 367.
7. *Мельников М.Я., Смирнов В.А.* Фотохимия органических радикалов. М.: МГУ, 1994.

УДК 541.64:547.313.3

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА С ОКТЕНОМ-1 В ПРИСУТСТВИИ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ИЗОСПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ¹

© 2010 г. П. М. Недорезова*, А. В. Чапурина*, А. А. Ковальчук*,
А. Н. Клямкина*, А. М. Аладышев*, В. А. Оптов*, Б. Ф. Шклярчук**

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

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

Поступила в редакцию 23.12.2008 г.

Принята в печать 29. 04.2009 г.

Проведено исследование сополимеризации пропилена с октенем-1 при 60°C в среде жидкого пропилена в присутствии высокоактивного гомогенного *анса*-металлоценового катализатора C_2 -симметрии *рац*- $Me_2Si(4-Ph-2-MeInd)_2ZrCl_2$, активированного метилалюмоксаном, и в присутствии *анса*-металлоцена $C_4H_6Si(2-Et-4-PhInd)_2ZrCl_2$ (*рац* : *мезо* = 2 : 1), нанесенного на силикагель, обработанный метилалюмоксаном. В качестве сокатализатора для гетерогенизированного металлоцена использовали (*изо*- C_4H_9)₃Al. На гомогенной системе были получены сополимеры пропилена с содержанием звеньев октена-1 до 24 мол. %, а на гетерогенизированной — до 9.3 мол. %. Установлено, что сополимеризация пропилена с октенем-1 в среде жидкого пропилена имеет азеотропный (идеальный) характер, и распределение сомономерных звеньев в сополимерах близко к статистическому. Показано, что модифицирование ПП даже небольшими добавками октена-1 влияет на регулярность полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики сополимера, его температуру плавления, степень кристалличности и позволяет в широких пределах варьировать жесткость и эластичность. Характер изменения теплофизических и механических свойств сополимеров, синтезированных на гомогенном и гетерогенизированном катализаторах, практически идентичен.

Новые возможности для расширения областей применения материалов на основе гомо- и сополимеров α -олефинов появились в связи с открытием высокоэффективных гомогенных систем на основе металлоценовых комплексов группы IVB [1–4]. Варьируя структуру металлоценов, можно направленно изменять стереоспецифичность металлоценовых систем и получать полиолефины различного типа. Эти катализаторы вследствие однотипности активных центров обеспечивают возможность получения полимеров с узким ММР и однородных по композиционному составу сополимеров.

При использовании металлоценовых катализаторов различие в реакционной способности этилена, пропилена, высших α -олефинов и ряда других мономеров значительно меньше, чем для традиционных каталитических систем на основе соединений титана или ванадия, что дает возможность синтезировать сополимеры, которые было

невозможно получить на указанных каталитических системах. Большинство известных публикаций посвящено гомополимеризации этилена и пропилена, а также сополимеризации этилена с высшими α -олефинами. Так, при синтезе сополимеров этилена с высшими α -олефинами с использованием металлоценовых катализаторов получен линейный ПЭНП — очень важный промышленный продукт. Даже малые добавки гексена-1 или октена-1 обеспечили образование ПЭ с низкой плотностью и улучшенной перерабатываемостью [2]. Однако существует лишь относительно небольшое число работ по сополимеризации пропилена с высшими α -олефинами с использованием гомогенных катализаторов [5–9]. Хотелось отметить, что исследование гомо- и сополимеризации высших олефинов может быть также весьма перспективным для изучения механизма полимеризации на металлокомплексных катализаторах.

В настоящей работе исследована сополимеризация пропилена с октенем-1 в среде жидкого пропилена в присутствии высокоактивного изоспецифического гомогенного *анса*-металлоцена C_2 -симметрии *рац*- $Me_2Si(4-Ph-2-MeInd)_2ZrCl_2$ (МЦ-1), активированного метилалюмоксаном

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-90021-Бел_a).

E-mail: pned@chph.ras.ru (Недорезова Полина Михайловна).

(МАО), и на гетерогенизированной каталитической системе на основе металлоценового катализатора $C_4H_6Si(2-Et-4-PhInd)_2ZrCl_2$ (*рац* : *мезо* = 2 : 1) (МЦ-2). В качестве сокатализатора для нанесенного катализатора использовали триизобутилламиниумий (ТИБА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МЦ-1 был приобретен у фирмы “Boulder Co”. МЦ-2 получали по методике, описанной в патенте [10]. Для синтеза металлоцена МЦ-2 использовали как “классические” методы работы в инертной атмосфере, так и технику работы в вакуумированных цельнопаянных системах типа сосудов Шленка.

Нанесенный катализатор получали путем последовательной обработки SiO_2 метилалюмоксаном и раствором МЦ-2. Содержание Zr в нем составляло 2.4×10^{-5} моль/г.

ТИБА фирмы “Aldrich” применяли без дополнительной очистки. МАО фирмы “Witco” использовали в виде 10%-ного раствора в толуоле.

Пропилен полимеризационной степени чистоты (99.9%) получали с Открытого акционерного общества “Московский нефтеперерабатывающий завод” и использовали без дополнительной очистки.

Октен-1 фирмы “Aldrich” перегоняли в токе аргона над натрием.

Процессы гомо- и сополимеризации пропилен-1 исследовали на установке с реактором объемом 0.4 или 0.2 л в режиме полного заполнения системы жидким мономером или смесью сомономеров. Предварительно установку вакуумировали в течение часа при $60^\circ C$. При сополимеризации пропилен-1 с октен-1 необходимое количество сомономера вводили с помощью шприца в реактор, заполненный на 2/3 жидким пропиленом, после чего добавляли необходимое для полного заполнения реактора количество пропилен-1. В заполненный жидкими мономерами реактор подавали МАО или ТИБА и при температуре проведения полимеризации — раствор металлоцена в МАО или нанесенный катализатор. В ходе опыта давление в реакторе поддерживали постоянным за счет введения дополнительного количества смеси сомономеров заданного состава. Активность катализатора оценивали по выходу полимера, отнесенного к времени полимеризации 1 ч и 1 ммолью Zr. Скорость полимеризации рассчитывали по количеству израсходованного пропилен-1, определяемому с помощью градуированного шприца. Для характеристики активности исследуемых систем при гомополимеризации пропилен-1 и в присутствии малых добавок октена-1 использовали также величину эффективной константы скорости полимеризации $k_{эф}$ =

$= w_{пол} / [C_3H_6][Zr]$ ($w_{пол}$ — скорость полимеризации пропилен-1 в данный момент времени в единице объема реакционной смеси, моль/л мин; $[C_3H_6]$ — концентрация мономера в жидкой фазе, моль/л; $[Zr]$ — концентрация металлоцена в единице объема реакционной смеси, моль Zr/л).

Микроструктуру образцов ПП и сополимеров пропилен-1 с октен-1 определяли методами спектроскопии ИК и ЯМР ^{13}C . Параметры стереорегулярности находили из соотношения интенсивности полос поглощения D_{998}/D_{973} (макротактичность) согласно работе [11]. Долю пропилен-1 и октена-1 в сополимерах вычисляли по отношению оптических плотностей полосы поглощения $730 (720) \text{ см}^{-1}$ и суммы полос 973 и 998 см^{-1} по работе [12] и из спектров ЯМР ^{13}C . Спектры ЯМР ^{13}C 5%-ных растворов сополимеров в *o*-дихлорбензоле снимали на приборе “Bruker DPX-250” (частота 62.895 МГц) при $120^\circ C$. Из спектров ЯМР ^{13}C определяли содержание стереических пентад, состав сополимеров, распределение звеньев сомономеров и константы сополимеризации.

Молекулярно-массовые характеристики ПП и сополимеров пропилен-1 с октен-1 оценивали на гель-хроматографе “Waters 150-C” при $130^\circ C$ в *o*-дихлорбензоле с использованием линейной НТ- μ -styragel колонки.

Рентгенографические измерения осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М в режиме съемки “на прохождение” (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке), CuK_{α} -излучение. Сканирование дифракционной картины охватывало интервал углов дифракции $2\theta = 6^\circ - 36^\circ$ с поточечным шагом $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10 \text{ с}$. Для определения степени кристалличности K использовали рентгеноаморфный ПП методом РСА; ошибка не превышала $\pm 5\%$.

Теплофизические характеристики образцов полимеров (температура и теплота плавления, температура стеклования) находили на калориметре ДСК-30 с процессором ТС-15 и программным обеспечением STAR SW 8.00 фирмы “Mettler”. Измерения проводили в атмосфере азота, в режиме нагревание—охлаждение—нагревание при скорости $v^+ = v^- = v^+ = 10 \text{ град/мин}$. Энтальпию плавления ПП со степенью кристалличности $100\% \Delta H_{пл}^0$ принимали равной $165 \pm 18 \text{ Дж/г}$.

Образцы для физико-механических испытаний готовили прессованием при температуре $190^\circ C$ и давлении 150 атм , после чего охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин . В качестве стабилизатора в насцентный полимер вводили ирганокс-1010 в количестве $\approx 0.8 \text{ мас. \%}$. Испытания на растяжение осуществляли на машине “Instron 1122” на образцах в виде лопаток

Таблица 1. Сополимеризация пропилена и октена-1 в среде жидкого пропилена на МЦ-1/MAO и SiO₂/MAO/МЦ-2/ТИБА ($T = 60^\circ\text{C}$)

Опыт, №	МЦ $\times 10^{-6}$, моли	Содержание октена-1 в мономерной смеси, мол. %	Мольное соотношение Al : Zr *	Время опыта, мин	Выход, г	A^{**}	Содержание звеньев октена-1 в сополимере, мол. %	D_{998}/D_{973}	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	Насыпной вес, г/см ³
МЦ-1/MAO											
1	0.30	–	10300	29	46.0	463	–	0.87	742.4	2.5	0.25
2	0.11	0.25	30000	90	13.0	98	0.2	0.88	793.5	2.0	0.20
3	0.29	0.8	10917	55	13.5	51	1.5	0.83	501.5	2.2	0.13
4	0.58	1.6	8500	40	8.5	28	2.1	0.82	321.1	2.3	–
5	1.07	3.1	8800	40	26.5	37	3.6	0.77	225.6	2.2	–
6	1.03	6.2	8700	45	28.5	36	4.5	0.76	220.5	1.9	–
7	0.95	8.5	8700	60	13.0	15	8.4	0.67	218.6	2.1	–
8	1.27	23.4	8500	60	4.0	3.2	24	0.41	130.3	1.9	–
SiO ₂ /MAO/МЦ-2/ТИБА											
9	1.10	–	1865	50	25	27	–	0.83	455.3	4.2	0.40
10	0.80	0.1	2400	56	22.5	31	Следы	0.78	264.1	2.8	0.39
11	1.20	0.4	1770	50	42.3	41	0.4	0.82	213.6	2.8	0.38
12	1.30	1.9	1575	40	20.7	24	1.2	0.85	224.8	2.4	0.46
13	2.30	3.2	1670	20	18.0	23.4	2.2	0.81	187.3	2.0	0.28
14	2.30	6.7	1620	25	13.0	13.5	6.2	0.68	140.9	2.3	–
15	7.80	10.8	710	60	4.0	0.5	9.3	0.58	139.6	2.1	–

* Опыты 1–8 – Al (MAO)/Zr, опыты 9–15 – Al (ТИБА)/Zr.

** Здесь и в табл. 2 A – активность каталитической системы, кг полимера/ммоль Zr ч.

(сечение 1.5×5 мм, длина базы 35 мм) по программе: растяжение со скоростью 50 мм/мин до двухкратного удлинения; обратный ход траверсы с той же скоростью до нулевой величины растягивающего усилия; повторное растяжение образца со скоростью 50 мм/мин до разрыва. Эластичность характеризовали величиной остаточного удлинения ϵ_{100} , которую определяли из уравнения

$$\epsilon_{100} = (L_1 - L_0) \times 100/L_0 (\%),$$

где L_1 – длина образца после снятия нагрузки при удлинении на 100%, L_0 – исходная длина образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сополимеризация пропилена с октенем-1

В табл. 1 представлены данные по сополимеризации пропилена с октенем-1 при 60°C в среде жидкого пропилена в присутствии МЦ-1, активированного MAO, и в присутствии нанесенного на силикагель МЦ-2. Сокатализатором для гетерогенизированного металлоцена служил ТИБА.

С использованием МЦ-1/MAO получены образцы сополимеров с содержанием октена-1 до 24 мол. %. На системе SiO₂/MAO/МЦ-2/ТИБА синтезированы сополимеры с содержанием сомономера до 9.3 мол. %. Особое внимание было уделено исследованию влияния малых добавок сомономера на активность каталитических систем и молекулярно-массовые характеристики сополимеров. На рис. 1 представлены кинетические кривые полимеризации пропилена на МЦ-1/MAO и SiO₂/MAO/МЦ-2/ТИБА при малом содержании октена-1 в мономерной смеси.

Как видно из рис. 1а и табл. 1, введение даже очень малых добавок (0.2 мол. %) октена-1 при проведении сополимеризации на МЦ-1/MAO вызывает заметное уменьшение активности каталитической системы. Обычно значительные потери в активности происходят, когда более массивный и менее реакционноспособный сомономер участвует в реакции. Уменьшение скорости полимеризации объясняют тем, что внедрение молекул сомономеров происходит намного мед-

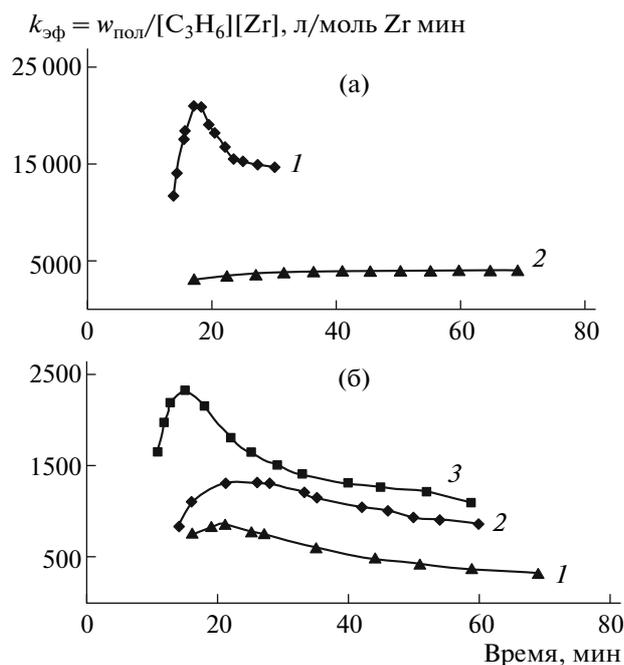


Рис. 1. Изменение во времени эффективной константы скорости гомо- и сополимеризации пропилена с октенем-1 на каталитической системе МЦ-1/MAO (а) и SiO₂/MAO/МЦ-2/ТИБА (б). Кривые 1 соответствуют гомополимеризации пропилена на этих системах; содержание октена-1 в мономерной смеси 0.25 мол. % (2) и на рис. 1а, 0.1 (2) и 0.4 мол. % (3) на рис. 1б. Полимеризация в жидком пропилене при 60°C.

леннее после внедрения высшего олефина, чем пропилен. Интересно, что при этом несколько повышается ММ полимера; увеличение ММ сополимеров при невысоком содержании сомономера наблюдали в работах [13, 14]. При дальнейшем росте содержания октена-1 в смеси заметно уменьшается ММ сополимера. Все образующиеся сополимеры обладают узким ММР.

В отличие от системы МЦ-1/MAO при полимеризации на SiO₂/MAO/МЦ-2/ТИБА введение небольших количеств октена-1 (до 0.4 мол. %) приводит к существенной активации каталитической системы (табл. 1). Из рис. 1б следует, что при содержании октена 0.1 мол. % наблюдается небольшое увеличение каталитической активности, а при содержании 0.4 мол. % активность возрастает почти в 2 раза. Характер кинетических кривых при введении небольших количеств октена-1 практически не меняется. После достижения максимального значения через 5–10 мин после начала опыта скорость полимеризации уменьшается за 1 ч в 1.5–2 раза. При дальнейшем повышении содержания октена-1 в мономерной смеси заметно уменьшается активность каталитической системы. Трехкратный рост активности при небольших концентрациях октена-1 наблюдали

также при исследовании сополимеризации пропилена с октенем-1 в гексане на системе SiO₂/MAO/Me₂Si(2-MeBenzInd)₂ZrCl₂ [13]. Увеличение активности при малых добавках менее реакционноспособного сомономера называют “сомономерным” эффектом и обычно объясняют повышением диффузии мономеров к активному центру за счет уменьшения кристалличности или образования более активных центров полимеризации [14]. В нашем случае при использовании МЦ, представляющего собой смесь *рац*- и *мезо*-изомеров, увеличение активности при сополимеризации пропилена с высшим α -олефином может быть также результатом того, что *мезо*-формы стерически затрудненных МЦ C₂-симметрии значительно более активны при полимеризации высших олефинов (в 5–8 раз), чем соответствующие *рац*-формы [15]. Дальнейший рост содержания октена-1 способствует уменьшению каталитической активности. Введение небольших количеств октена-1 в сополимер, полученный на нанесенном катализаторе, заметно влияет на характер кривых ММР (рис. 2). Видно, что при малом содержании октена-1 четко определяется бимодальность за счет появления пика в области более низких ММ. Можно полагать, что малые количества октена-1 приводят к активации прежде всего *мезо*-комплекса, в результате чего доля образующегося на нем полимера становится весьма заметной в суммарном продукте.

Как следует из табл. 1, полимеры, синтезированные на нанесенном катализаторе, обладают достаточно высоким насыпным весом, и при небольшом содержании октена-1 (до 2.2 мол. %) его величина составляет 0.40–0.28 г/см³, что значительно выше соответствующих значений для сополимеров, синтезированных на гомогенной каталитической системе.

При введении октена-1 уменьшается степень макротактичности полимеров, синтезированных как на гомогенном, так и на гетерогенизированном катализаторе, что обусловлено уменьшением содержания в сополимерах длинных изотактических последовательностей. На рис. 3 показан спектр ЯМР ¹³C образца сополимера с содержанием звеньев октена 8.4 мол. %, полученного на системе МЦ-1/MAO. Согласно ЯМР-спектрам, строение полимерной цепи в основном изотактическое.

Состав сополимеров определяли по результатам ЯМР ¹³C и по спектрам ИК из отношения полос $D_{720}/D_{973} + D_{998}$, согласно работе [12]. Данные о составе сомономерной смеси и составе сополимеров пропилен–октен-1, полученных на каталитических системах на основе МЦ-1 и МЦ-2, представлены на рис. 4. Видно, что в обоих случаях состав сополимеров практически соответствует составу мономерной смеси.

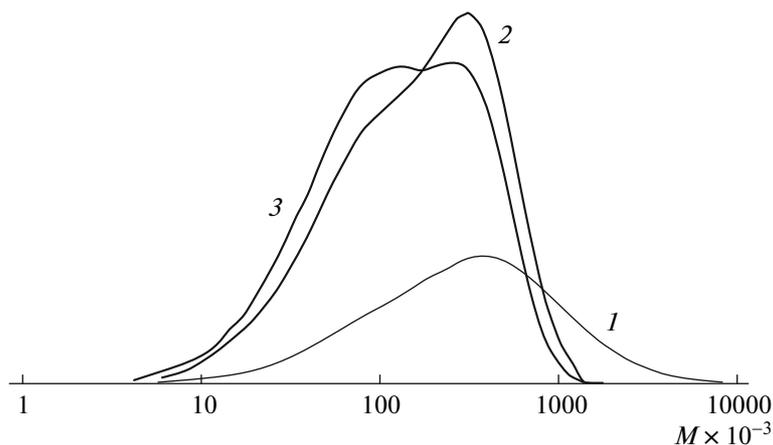


Рис. 2. Кривые ММР полимеров, синтезированных на $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{MЦ-2}/\text{ТИБА}$. 1 – ПП, 2 и 3 – сополимеры с содержанием октена 0.1 и 0.4 мол. % соответственно.

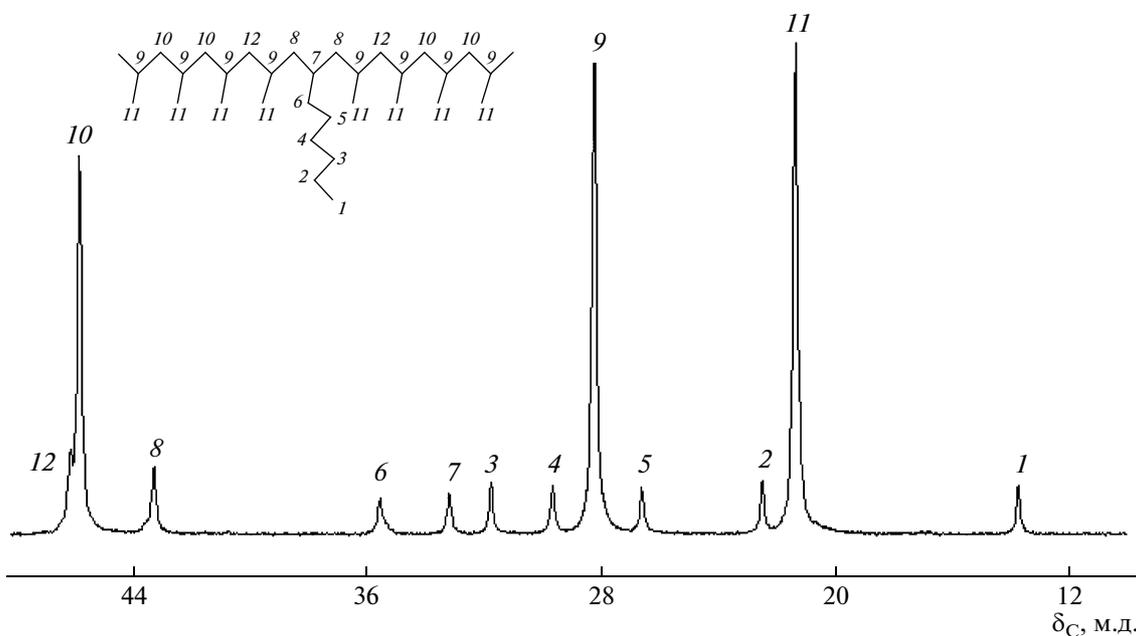


Рис. 3. Спектр ЯМР сополимера пропилен–октен-1 с содержанием звеньев октена 8.4 мол. %, синтезированного на МЦ-1/MAO.

Из данных спектроскопии ЯМР ^{13}C определены константы сополимеризации r_1 и r_2 согласно работам [12, 16, 17]. Значения r_1 рассчитывали из спектров ЯМР ^{13}C по уравнению

$$r_1 = 2 [\text{PP}] : [\text{PO}]([\text{P}] : [\text{O}]) [12],$$

где $[\text{PP}]$ и $[\text{PO}]$ – содержание соответствующих диад в сополимере, а $[\text{P}] : [\text{O}]$ – отношение мольных концентраций пропилена и октена в реакционной среде. Содержание диад находили из спектров ЯМР ^{13}C . Произведение констант сополимеризации рассчитывали по формуле [16, 18]

$$r_1 r_2 = 4 [\text{PP}][\text{OO}] : [\text{PO}]^2$$

Для системы МЦ-1/MAO (состав сополимера 8.4 мол. %) получено, что $r_1 \cong 0.95$ и $r_1 r_2 \cong 1.05$. Для системы $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{MЦ-2}/\text{ТИБА}$ (содержание звеньев октена 9.3 мол. %) $r_1 \cong 1.0$ и $r_1 r_2 \cong 1$. Таким образом, можно сделать вывод, что для обеих систем $r_1 \cong r_2 \cong 1$. Эти данные свидетельствуют о том, что распределение сомономерных звеньев в сополимерах близко к статистическому, и сополимеризация пропилена с октенем-1 в среде жидкого пропилена носит азеотропный (идеальный) характер. Ранее нами было показано, что такой же характер сополимеризации наблюдается в среде жидкого пропилена на каталитической системе

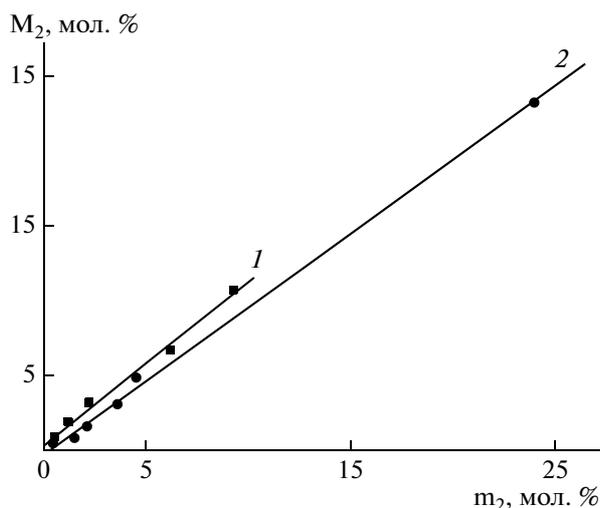
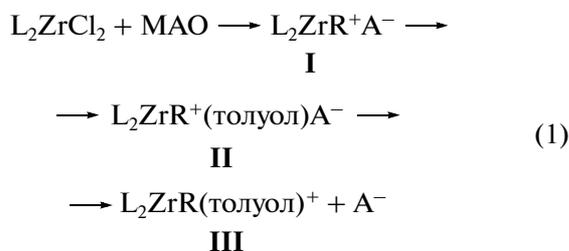


Рис. 4. Зависимость состава сополимеров пропилена–октена от состава сомономерной смеси, полученная при сополимеризации на $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{MЦ-2}/\text{ТИБА}$ (1) и $\text{MЦ-1}/\text{MAO}$ (2). M_2 и m_2 – содержание октена-1 в мономерной смеси и в сополимере.

$\text{MЦ-1}/\text{MAO}$ при использовании в качестве сомономеров гексена-1 и 4-метилпентена-1 [19]. Интересно, что при сополимеризации пропилена с гексенном-1 на системе $\text{MЦ-1}/\text{MAO}$ в среде толуола при концентрации пропилена 2.1 моль/л константы сополимеризации r_1 и r_2 равны соответственно 3.7 и 0.2 [20]. На изоспецифической металлоценовой системе аналогичного типа $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{2Me-BenzInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ при сополимеризации пропилена с октеном-1 в среде толуола в работе [21] были определены константы сополимеризации $r_1 = 2.46$ и $r_2 = 0.3$, в то время как при сополимеризации в массе пропилена эти же авторы отмечают идеальный характер сополимеризации [22].

Как было показано в работе [23], среда, в которой проводят сополимеризацию, влияет на константы сополимеризации, что позволило авторам предположить следующие возможные реакции образования активных центров в отсутствие олефина:

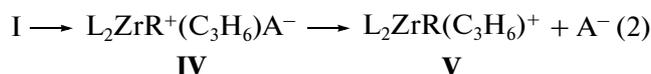


В результате взаимодействия MЦ с MAO образуется контактная ионная пара I, где L_2 – π -лиганды, координированные с атомом Zr , а A^- – слабо координированный анион. Согласно рабо-

те [24], именно гетеробиядерный катион существует на стадии иницирования полимеризации. Контактная ионная пара может реагировать с молекулой растворителя с образованием разделенной ионной пары II, в которой растворитель расположен между катионом и анионом. Дальнейшая сольватация растворителя приводит к образованию катиона, координационно связанного с растворителем III. Различные растворители по-разному влияют на эти частицы. Нейтральный растворитель (гептан), скорее всего, участвует в формировании контактной ионной пары I, тогда как координирующие растворители типа толуола участвуют в образовании катиона, координационно связанного с растворителем III. Именно влиянием типа растворителя авторы работы [23] объясняют различные значения констант сополимеризации пропилена с гексенном-1 в толуоле, *o*-дихлорбензоле, мезитиле.

Мономер может замещать координированные молекулы растворителя с образованием мономер-разделенной ионной пары IV или комплексного катиона с олефином V, необходимого для внедрения олефина. Наличие алкен-разделенных ионных пар обсуждается в работах [25, 26].

Можно полагать, что при проведении полимеризации в массе пропилена активный центр представляет собой мономер-разделенную ионную пару



IV

V

Таким образом, проведение сополимеризации в среде жидкого пропилена на изоспецифических стерически затрудненных *ansa*-металлоценовых катализаторах имеет характерные особенности, указывающие на участие мономера в формировании активных центров полимеризации. Вероятно, активные центры типа IV, сформированные на основе этих металлоценов, обладают одинаковой реакционной способностью по отношению к пропилену и высшим линейным олефинам. Можно полагать, что активные центры такого типа образуются и на других металлоценовых катализаторах при полимеризации в массе пропилена. Следовательно, идеальный характер сополимеризации пропилена с высшими олефинами является спецификой конкретной реакционной среды – жидкого пропилена, что очень важно при промышленной реализации процесса.

Чтобы подтвердить участие пропилена в формировании активного центра полимеризации при проведении процесса в массе пропилена, была исследована сополимеризация пропилена с октеном-1 в среде пропан–пропилен при концентрации пропилена в реакционной среде 5 и 2 моль/л (табл. 2). Содержание октена-1 в мономерной смеси в обоих случаях составляло ~9 мол. %. Как и в случае сополимеризации в массе пропилена,

Таблица 2. Сополимеризация пропилена и октена-1 на МЦ-1/МАО при различной концентрации пропилена ($T = 60^\circ\text{C}$)

Опыт*, №	МЦ $\times 10^{-6}$, моли	$[\text{C}_3\text{H}_6]$, моль/л	Содержание октена-1 в мономерной смеси, мол. %	Мольное соотношение Al : Zr	Время опыта, мин	Выход, г	A	Содержание октена в сополимере (ЯМР ¹³ C), мол. %	D_{998}/D_{973}	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
7	0.95	10.4	9	8700	60	13.0	15	8.4	0.67	218.6	2.1
16	0.85	10.4	9	10000	5	1.0	14	9.0	0.66	208.3	2.1
17**	1.0	5.0	9	8300	90	6.5	4.4	9.0	0.66	143.0	1.9
18**	1.26	2.0	10	8200	150	5.0	2.2	10.4	0.66	70.6	2.2

* Здесь и в табл. 3 и 4 номера опытов и полученных в них образцов соответствуют номерам опытов в табл. 1.

** Сополимеризация в смеси пропан–пропилен.

при проведении сополимеризации в смеси пропан–пропилен были получены сополимеры практически с тем же составом, что и в сомономерной смеси. Как видно из табл. 2, изменение концентрации пропилена практически не влияет на регулярность полимерной цепи, но понижение его концентрации приводит к уменьшению ММ сополимера. Такая зависимость ММ полимеров от концентрации мономеров характерна для полимеризации на многих металлоценовых катализаторах вследствие эффективного протекания реакций передачи цепи на мономер [1, 4]. Из данных ЯМР ¹³C оценены константы сополимеризации для сополимеров, полученных в смеси пропан–пропилен. В обоих случаях $r_1 \cong r_2 \cong 1$. На основании полученных результатов сделан вывод, что сополимеризация в среде пропан–пропилен на стерическом затрудненном *анса*-металлоценовом катализаторе также носит идеальный характер вне зависимости от концентрации пропилена. При образовании активной частицы по схеме (2) можно полагать, что в активный центр может быть включена молекула пропана.

*Теплофизические характеристики
и рентгеноструктурный анализ.
Механические характеристики полимеров*

На рис. 5 представлены рентгенограммы на-сцентных образцов ПП и сополимеров пропилен-а с октеном-1, синтезированных на МЦ-1/МАО и SiO₂/МАО/МЦ-2/ТИБА при разном содержа-нии сомономера. Видно, что в сополимерах, по-лученных на гомогенной каталитической системе при содержании звеньев октена в сополимерах 2.1 и 4.5 мол. % (рис. 5а, кривые 3, 4), возрастает интен-сивность рассеяния в области углов дифрак-ции $2\theta \approx 20^\circ$, что связано с присутствием в образ-

цах определенного количества γ -модификации ПП. Содержание этой модификации в образце с 4.5 мол. % октена достигает ~35%. Интересно, что в сополимерах, синтезированных на гетерогени-

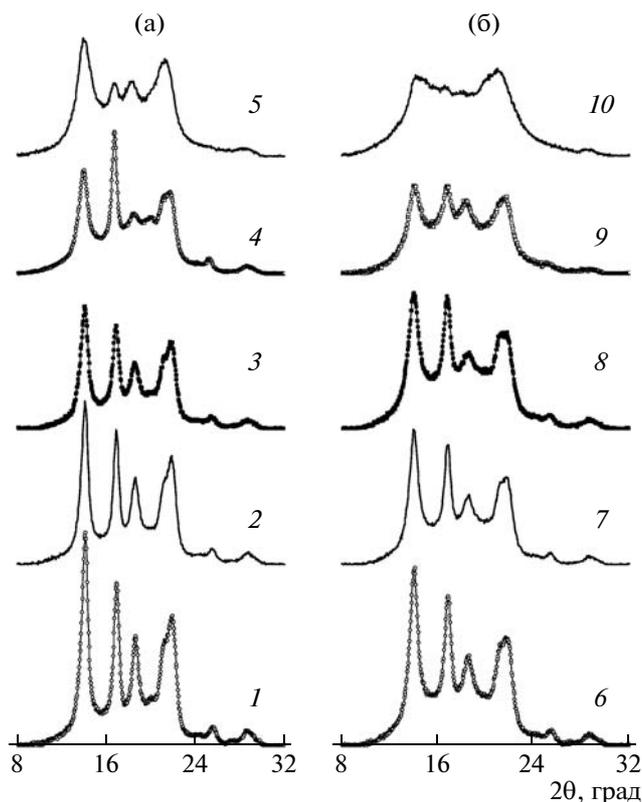


Рис. 5. Дифрактограммы образцов ПП и сополимеров пропилен-а с октеном-1, полученных с использовани-ем каталитической системы МЦ-1/МАО (а) и SiO₂/МАО/МЦ-2/ТИБА (б). 1, 6 – ПП; 2–5, 7–10 – сополимеры с содержанием октена 1.5 (2), 2.1 (3), 4.5 (4), 8.4 (5), 1.2 (7), 2.2 (8), 6.2 (9) и 9.3 мол. % (10).

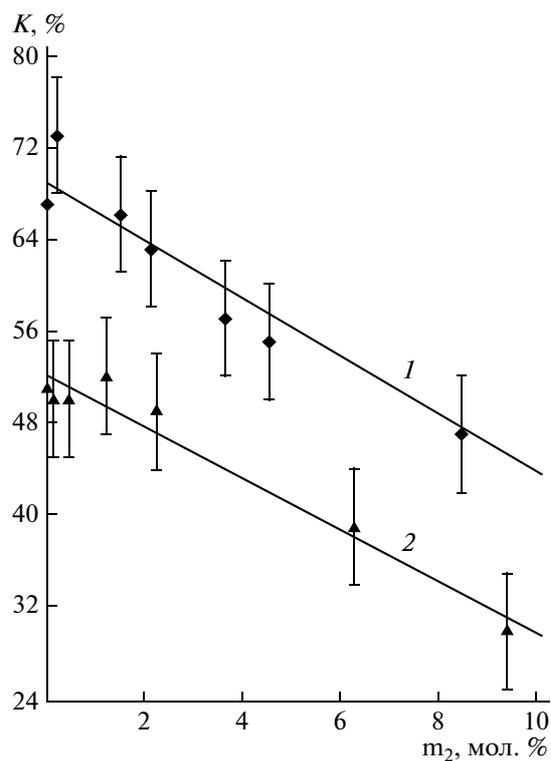


Рис. 6. Зависимость степени кристалличности K от содержания звеньев октена-1 (m_2) в его сополимерах с пропиленом, синтезированных на МЦ-1/MAO (1) и $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{МЦ-2}/\text{ТИБА}$ (2).

зированной катализаторе, γ -модификация, даже при достаточно высоком содержании сомономеров, не наблюдается.

Зависимость степени кристалличности от мольного содержания октена-1 для всех насцентных образцов по данным рентгенографических исследований представлена на рис. 6. Для всех образцов сополимеров характерно уменьшение степени кристалличности с повышением содержания в них октена-1. Отметим, что как гомополимер ПП, так и сополимеры, полученные на каталитической системе $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{МЦ-2}/\text{ТИБА}$, при одинаковом композиционном составе имеют меньшую величину степени кристалличности, чем образцы, синтезированные на каталитической системе МЦ-1/MAO.

Дифрактограммы насцентных образцов сополимеров с содержанием октена-1 около 9 мол. %, полученные при разной концентрации сомономерной смеси, представлены на рис. 7. Из характера дифрактограмм можно предположить, что при кристаллизации в процессе синтеза при более низкой концентрации сомономерной смеси образуется мелкокристаллитная структура сополимеров. Надо отметить, что причиной этого так-

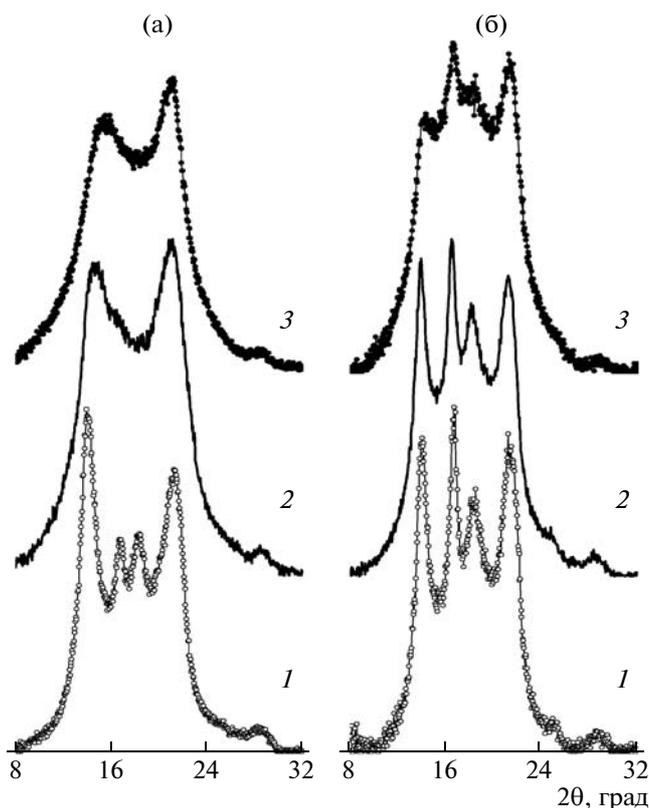


Рис. 7. Дифрактограммы образцов сополимеров пропилена с октенем-1 с содержанием октена ~9 мол. %. Сополимеры получены с использованием каталитической системы МЦ-1/MAO при концентрации мономерной смеси 10 (1), 5 (2) и 2 (3) моль/л в насцентном состоянии (а) и в виде пленок, используемых для механических испытаний (б).

же может быть и уменьшение ММ сополимеров. Кристаллизация пленок тех же сополимеров отличается от кристаллизации насцентных полимеров. Из анализа дифрактограмм пленок сополимеров 7 и 17 (рис. 7, кривые 1б и 2б) можно сделать вывод, что они структурно идентичны. Дифрактограмма сополимера 18 (рис. 7, кривая 3б), полученного при самой низкой концентрации сомономерной смеси (табл. 2), свидетельствует о росте кристаллитов, которые несовершенны и их количество мало. Разница в характере дифрактограмм насцентных полимеров и пленок на их основе подтверждает существенное влияние условий кристаллизации на фазовый состав ПП и сополимеров на его основе [27].

В табл. 3 представлены теплофизические свойства синтезированных сополимеров. При введении октена-1 в полимерную цепь заметно уменьшаются температура плавления, кристаллизации и теплота плавления и кристаллизации полимеров.

Зависимость $T_{пл}$ (второе нагревание) гомополимеров и сополимеров, синтезированных на ка-

Таблица 3. Теплофизические характеристики сополимеров пропилен–октен

Образец, №	Содержание октена в сополимере, мол. %	$T_{пл1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл1}, \text{Дж/Г}$	$K, \%$ (ДСК, первое нагревание)	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/Г}$	$T_{пл2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл2}, \text{Дж/Г}$
1	0	164	109	66	109	109	163	107
2	0.2	161	128	78	106	99	158	102
3	1.5	147	113	69	97	92	144	92
4	2.1	140	97	59	87	80	134	80
5	3.6	127	68	41	81	64	123	64
6	4.5	120	64	39	77	55	118	57
7	8.4	100	59	36	53	33	94	35
9	0	160	88	53	105	95	159	101
10	0.1	158	78	47	103	88	158	90
11	0.4	155	73	44	106	87	155	85
12	1.2	143	74	45	97	82	142	77
13*	2.2	132	64	39	—	—	132	72
14	6.2	108	48	29	51	35	103	35
15**	9.3	—	—	—	14	27	85	25

Примечание. $T_{пл1}$, $\Delta H_{пл1}$ и $T_{пл2}$, $\Delta H_{пл2}$ – температуры и энтальпии плавления при первом и втором нагревании соответственно; $T_{кр}$ и $\Delta H_{кр}$ – температура и энтальпия кристаллизации; K – степень кристалличности (рассчитана из термограммы с помощью соотношения $K = (\Delta H/\Delta H_0) \times 100\%$, где $\Delta H_0 = 165 \text{ Дж/г}$).

* Образец 13 при охлаждении имеет два экзо-пика.

** $T_c = -1^\circ\text{C}$. Этот образец не показал четкого плавления при первом нагревании.

Таблица 4. Деформационно-прочностные характеристики сополимеров пропилена и октена-1

Образец, №	Содержание октена в сополимере, мол. %	$K, \%$ (РСА)	$E, \text{МПа}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$\epsilon_T, \%$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	$\epsilon_{ост100}, \%$
1	0	68	1469	38.5	8.2	31.3	290	83.5
3	1.5	63	921	30.5	8.4	37.0	661	89.5
4	2.1	60	712	24.2	8.6	36.0	693	87.5
5	3.6	57	511	17.6	9.2	31.8	655	85.5
6	4.5	54	456	17.3	10.9	25.2	567	77.6
7	8.4	41	210	8.4	11.0	23.6	606	66.5
8	24	0	4.4	0.7	33.9	11.1	638	12.1
9	0	60	1290	29.7	10.6	34.5	530	96.7
11	0.4	—	970	26.6	10.3	33.3	580	95.6
12	1.2	59	645	22.8	9.6	31.8	574	84.9
13	2.2	54	482	17.0	10.8	32.0	725	84.8
14	6.2	46	187	8.9	16.9	21.7	580	72.4
15	9.3	20	98	5.4	18.7	20.8	590	55.7

Примечание. E – модуль упругости, σ_T – предел текучести, ϵ_T – деформация при пределе текучести, σ_p – прочность, ϵ_p – деформация при разрыве, $\epsilon_{ост100}$ – остаточная деформация при удлинении на 100% и снятии нагрузки.

талитических системах МЦ-1/МАО и SiO₂/МАО/МЦ-2/ТИБА, от мольного состава октена-1, приведена на рис. 8. Видно, что независимо от типа используемой каталитической системы значения $T_{пл}$ сополимеров “ложатся” на одну кривую.

Известно, что высокие значения T_c , характерные для ПП, ограничивают возможности его применения при низких температурах. Показано, что при введении октена-1 T_c изменяется от +5°C для исходного ПП до –14°C для сополимера с содержанием звеньев октена 24 мол. %.

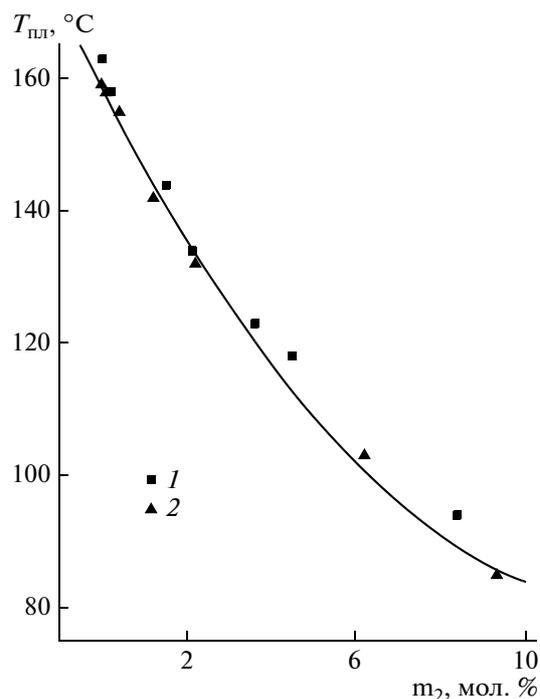


Рис. 8. Зависимость $T_{пл}$ от содержания звеньев октена-1 в сополимерах с пропиленом, синтезированных на МЦ-1/МАО (1) и $\text{SiO}_2/\text{МАО}/\text{МЦ-2}/\text{ТИБА}$ (2).

Введение даже небольших количеств сомономера в ПП приводит к его существенной модификации, прежде всего наблюдается понижение модуля упругости, напряжения при пределе текучести и возрастание деформационных характеристик при растяжении, улучшаются эластомерные свойства сополимеров (рис. 9). Очень хорошими эластомерными характеристиками обладает образец сополимера с содержанием октена 24 мол. %, для которого остаточная деформация после растяжения на 100% составляет всего 12.1% (табл. 4). Интересно, что такой сополимер полностью аморфен, не имеет пика плавления по данным ДСК, способен упрочняться в процессе растяжения, при этом разрушающее напряжение достигает 11 МПа. Как и для сополимеров пропилена с этиленом или гексен-1 [19, 28, 29], небольшое количество звеньев октена-1 можно рассматривать в качестве структурных дефектов полимерной цепи, приводящих к нарушениям длины регулярных последовательностей в основной цепи кристаллизующегося ПП. Как результат нарушения регулярности молекулярной структуры модифицированного ПП, с ростом содержания сомономера уменьшаются содержание и степень совершенства кристаллической фазы. Повидимому, способность к упрочнению связана с наличием в сополимерах небольших кристаллизующихся пропиленовых последовательностей.

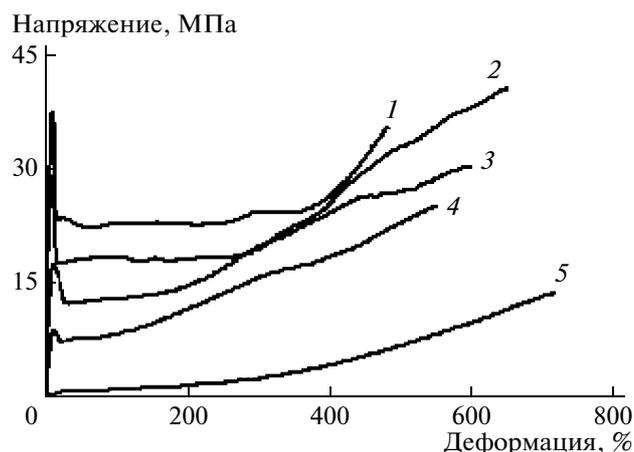


Рис. 9. Кривые напряжение–деформация образцов сополимеров пропилен–октен, синтезированных на МЦ-1/МАО. Содержание звеньев октена в сополимере 0 (1), 2.1 (2), 4.5 (3), 8.4 (4) и 24.0 мол. % (5).

Таким образом, использование металлоценовых катализаторов позволяет синтезировать сополимеры пропилена с октен-1 в широком диапазоне составов. Модифицирование ПП даже небольшими добавками октена-1 влияет на регулярность полимерной цепи, молекулярно-массовые характеристики сополимера, приводит к заметным изменениям термического поведения, уменьшает его температуру и теплоту плавления и кристаллизации, позволяет варьировать жесткость и эластичность материала.

Авторы выражают благодарность Д.А. Леменовскому за предоставление металлоценового катализатора, К.П. Брылякову и А.Н. Щеголихину за анализ образцов сополимеров методами спектроскопии ЯМР ^{13}C и ИК соответственно, А.О. Баранову – за исследование механических свойств полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brintzinger H.-H., Fischer D., Mulhaupt R. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. P. 1143.
2. Metallocene-Based Polyolefins: Preparation, Properties and Technology // Ed. by J. Scheirs, W. Kaminsky. Berlin: Wiley, 2000. V. 1–2.
3. Цветкова В.И. // *Высокомолек. соед. С.* 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
4. Недорезова П.М., Цветкова В.И., Аладышев А.М., Савинов Д.В., Клямкина А.Н., Оптов В.А., Леменовский Д.А. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 4. С. 595.
5. Reenen A.J., Brull R., Wahner U.M., Raubenheimer H.G., Sanderson R.D., Pasch H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 22. P. 4110.
6. Poon B., Rogunova M., Hiltner A., Baer E., Chum S.P., Galeski A., Piorkovska E. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. № 4. P. 1232.

7. *Arnold M., Henschke O., Knorr J.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. № 2. P. 563.
8. *Quijada R., Guevara J.L., Galand G. B., Rabagliati F.M., Lopez-Majada J.M.* // *Polymer.* 2005. V. 46. № 5. P. 1567.
9. *Rulhoff S., Kaminsky W.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. № 16. P. 1450.
10. *Леменовский Д.А., Автомонов Е.В., Крутько Д.П., Борзов М.В., Казеннова Н.Б., Цветкова В.И., Недорезова П.М., Аладышев А.М., Савинов Д.В.* Пат. 2160276 Россия. 1999 // Б.И. 2000. № 34.
11. *Kissin Yu.V.* / *Isospecific Polymerization of Olefins.* New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
12. *Il Kim* // *Macromol. Rapid. Commun.* 1998. V. 19. № 6. P. 299.
13. *Schneider M., Mulhaupt R.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 198. № 4. P. 1121.
14. *Jungling S., Koltzenburg S., Mulhaupt R.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1997. V. 35. № 1. P. 1.
15. *Kaminsky W., Freidanck F., Schawienold A.M.* // *J. Mol. Catal., Chem.* 1996. V. 114. № 1–3. P. 37.
16. *Wahner U., Tincul I., Joubert D., Sadiki E., Forlini F., Losio S., Tritto I., Sacchi M.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 14. P. 1738.
17. *Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L.* / *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins.* New York: Hanser, 1997.
18. *Uozumi T., Soga T.* // *Makromol. Chem.* 1992. V. 193. № 4. S. 823.
19. *Koval'chuk A.A., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M., Antipov E.M.* // *Polym. Bull.* 2006. V. 56. № 2. P. 145.
20. *Ришина Л.А., Галашина Н.М., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Баранов А.О., Оптов В.А., Kissin Yu.V.* // *Высокомолек. соед. А.* 2004. Т. 46. № 9. С. 1493.
21. *Arnold M., Bornemann S., Knorr J., Schimmel I.* // *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* / Ed. by R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes. Berlin; Heidelberg; New York: Springer -Verlag, 2001. P. 353.
22. *Meinecke A., Haubler M., Lehmus P., Pitkanen P., Hakala K., Arnold M.* // *Proc. Eur. Polymer Conf. on Stereospecific Polymerization and Stereoregular Polymers EUPOC 2003.* Milano, Italy, 2003. P. 189.
23. *Forlini F., Princi E., Tritto I., Sacchi M., Piemontesi F.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. № 4. P. 645.
24. *Талзи Е.П., Брыляков К.П., Семиколенова Н.В., Захаров В.А., Бохман М.* // *Кинетика и катализ.* 2007. Т. 48. № 4. С. 521.
25. *Fusco R., Longo L., Proto A., Masi F., Garbassi F.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1998. V. 19. № 5. P. 257.
26. *Fusco R., Longo L., Masi F., Garbassi F.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 25. P. 7673.
27. *Ришина Л.А., Шибряева Л.С., Визен Е.И., Ладыгина Т.А., Шашкин Д.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 9. С. 1472.
28. *Недорезова П.М., Векслер Э.Н., Оптов В.А., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Шклярчук Б.Ф.* // *Высокомолек. соед. А.* 2007. Т. 49. № 2. С. 197.
29. *Дубникова И.Л., Аладышев А.М., Цветкова В.И., Клямкина А.Н., Задорин А.Н., Корниенко Г.Н.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 12. С. 2025.

УДК 541.64:547.245

СИНТЕЗ И СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ДИУНДЕЦИЛСИЛИЛЬНЫМИ, ДИУНДЕЦИЛСИЛОКСАНОВЫМИ И ТЕТРАСИЛОКСАНОВЫМИ КОНЦЕВЫМИ ГРУППАМИ

© 2010 г. А. С. Терещенко*, Г. С. Тупицына*, Е. А. Татарина*, А. В. Быстрова*, А. М. Музафаров*, Н. Н. Смирнова**, А. В. Маркин**

*Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 16.10.2008 г.

Принята в печать 14.05.2009 г.

Синтезированы три производных полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации, отличающиеся типом концевых групп. Методами вискозиметрии, прецизионной адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического светорассеяния и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние концевых групп на свойства дендримеров в блоке и в растворах. Показано, что поверхностный слой оказывает значительное влияние на свойства и поведение дендримеров. Установлены наличие второго релаксационного перехода и его зависимость от природы и структуры концевых групп. Совокупность полученных данных косвенно подтверждает предположения о формировании сетки межмолекулярных зацеплений для дендримеров высоких генераций.

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес исследователей к дендримерам обусловлен, с одной стороны, огромными возможностями построения дендритных молекул самой разнообразной архитектуры, состава и структуры внешней и внутренней сфер, а с другой — обоснованными ожиданиями широких перспектив их практического использования, например, в материаловедении, электронике, медицине и других областях. Проводятся активные исследования синтеза и модификации представителей разных классов дендримеров и сверхразветвленных полимеров, изучение их физико-химических характеристик и потенциальных областей применения [1–5].

В последнее время особенно востребованы исследования по изучению свойств дендримеров, необходимые для решения общей задачи структура—свойства для соединений этого класса. В научной литературе нашли отражение результаты исследований по изучению зависимости таких свойств дендримеров, как плотность, вязкость в растворе и в блоке, температура стеклования, от различных параметров дендритных молекул и главным образом от типа концевых групп [6–8]. Так как ММ концевых групп в большинстве слу-

чаев составляет примерно половину массы всего дендримера, присоединение концевых групп, отличающихся по своей химической природе от ядра дендримера, неизбежно вызывает изменение его физических свойств. Теоретические расчеты также показывают, что температура стеклования в дендритных системах в первую очередь зависит от их молекулярной структуры, а также от полярности концевых групп [9].

Интересные данные были получены в ходе исследования дендримеров на основе глицерола при варьировании слоев из разных кислот [10]. Авторы указанной работы отмечают, что T_c для дендримеров, состоящих из слоев одного типа, совпадает с T_c дендримеров той же генерации, состоящих из разных слоев, но с тем же поверхностным слоем. Итак, и в этом случае продемонстрировано превалирующее влияние концевых групп на T_c .

Изучение методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии и ДСК стандартных термодинамических свойств различных карбосилановых дендримеров в широком диапазоне температур [11–17] позволило в некоторых случаях [13, 16] выявить и проанализировать их зависимости от состава и структуры. Результатом систематических исследований стало обнаружение второго релаксационного перехода для кар-

E-mail: aziz@ispm.ru (Музафаров Азиз Мансурович).

босилановых дендримеров высоких генераций [15, 16]. Появление данного перехода свидетельствует об изменении характера взаимодействия дендримеров друг с другом с ростом генерации. Важно отметить, что возникновение второго релаксационного перехода при переходе от пятой к шестой генерации совпадает с изменением агрегатного состояния дендримеров: в случае генераций с первой по пятую включительно — это прозрачные жидкости разной степени вязкости, а начиная с шестой генерации дендримеры имеют воскоподобную консистенцию. Возможно, уплотнение поверхностного слоя дендримеров ведет к возникновению физической сетки между дендримерами. Таким образом, если влияние особенностей молекулярной структуры дендримеров на T_c стало достаточно предсказуемым, то появление второго перехода требует дальнейших системных исследований.

Очевидно, что во многом характер взаимодействия, обуславливающего появление второго перехода, определяется не только химической природой поверхностного слоя дендримера, но и его физическими параметрами, такими как степень взаимопроникновения дендримеров друг в друга, жесткость отдельных структурных фрагментов, плотность молекулярной структуры. Прежде чем оценить степень влияния каждого из этих факторов на процесс формирования физической сетки, предстоит накопить достаточно большой фактический материал, позволяющий дать объективную оценку. В связи с этим синтез производных дендримеров с различной структурой поверхностного слоя, изучение и сравнение их физических свойств, в том числе соотношение природы и структуры внешнего слоя с наличием второго релаксационного перехода, являются актуальной задачей.

Цель настоящей работы — синтез трех производных полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации, отличающихся структурной организацией поверхностного слоя и оценка влияния ее различий на особенности проявления второго перехода и на свойства дендримера в целом.

В статье рассмотрены синтез и свойства карбосилановых дендримеров, имеющих строение ядра, идентичное ранее изученным полиаллил- и полубутилкарбосилановым дендримерам [18], и отличающихся только структурой заместителей у атомов кремния в поверхностном слое: в первом случае — дендример с поверхностными ундецильными группами; во втором — его аналог, имеющий подвижную силоксановую развязку между ядром и поверхностными группами, в третьем — поверхностный слой молекулярной структуры представлен короткоцепными диметилсилоксановыми фрагментами. Такое последовательно-постепенное изменение природы поверхностного слоя позволяет приступить к систематическому

изучению природы второго (высокотемпературного) перехода на температурной зависимости теплоемкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Bruker WP-250 SY” (250.13 МГц), внутренний стандарт Me_4Si . ИК-спектры записывали на приборе “Bruker Equinox 55/S”.

ГЖХ-анализ проводили на хроматографе 3700 (Россия). Детектор — катарометр, газ-носитель гелий, колонки 2 м × 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на Chromaton-H-AW.

ГПХ-анализ выполняли на жидкостном хроматографе “Laboratorni pristroje” (Чехословакия), детектор — рефрактометр RIDK-102, колонка 300 × 7.8 мм, сорбент Phenogel 10 × 4 Å (5 мкм), (“Phenomenex”, США), элюент ТГФ (колонки Li-Chrosphere 100, 300, Silasorb 600 (4 × 250 мм)). Для колоночной хроматографии использовали силикагель 60 (0.063–0.100 мм, “Merck”), растворитель толуол. Препаративная хроматографическая система состояла из изократического насоса высокого давления (“Аквилон”), детектор — рефрактометр RIDK-102, препаративная колонка 300 × 20.2 мм, сорбент Phenogel 10 × 3 Å (10 мкм), (“Phenomenex”, США), элюент ТГФ. Растворители удаляли вакуумированием (до 1 мм рт. ст.) при нагревании до 333 К.

Характеристическую вязкость измеряли на вискозиметре Уббелюде (диаметр капилляра 0.3 мм), использовали 1–2%-ные рабочие растворы с последующим разбавлением (растворители толуол, ТГФ), измерения проводили при 298 К, точность термостатирования 0.1 К.

Дендримеры изучали методом динамического светорассеяния (ДСР) на установке ALV/DLS/SLS-5022F Compact Goniometer System (ALV-GmbH, Германия) с угловой областью 10°–155°, угловым разрешением 0.003° и He-Ne-лазером (JDS Uniphase Corporation, США) с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм и мощностью 22 мВ. Все измерения выполняли при температуре 298 К, рассеивающем угле 90°, используя в качестве растворителей толуол и ТГФ (концентрация образцов в растворителе 1 г/л).

Исследования образцов методом АСМ проводили на приборе “Nanoscope IIIa” (“Digital Instruments”, США) в режиме прерывистого контакта с частотой колебаний 320–360 кГц в зависимости от кремниевого кантилевера ($k = 50$ Н/м, “Nanosensors”, США). Образцы для АСМ получали методом нанесения на вращающуюся подложку, растворитель толуол, концентрация 1–2 г/л.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^o = f(T)$ и температур превращения образцов в области 6–350 К использовали

теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр [19, 20], а в области 330–550 К – автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр [21, 22]. Аппаратура и методики измерений позволяют получать C_p^o веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К, $\pm 0.2\%$ в области 40–350 К и ± 0.5 – 1.5% при $T > 350$ К; измерять температуры физических превращений с погрешностью ± 0.5 К. Усреднение экспериментальных точек C_p^o в области, где отсутствовали какие-либо превращения, проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов с помощью специальных компьютерных программ так, чтобы среднеквадратичное отклонение их от усредненной кривой $C_p^o = f(T)$ не превышало погрешности измерений теплоемкости. Интервал расстекловывания и температуру расстекловывания определяли графически по кривой $C_p^o = f(T)$. Температуру плавления кристаллической части принимали равной температуре конца превращения.

Все реакции осуществляли в инертной атмосфере и абсолютных растворителях. В качестве катализатора использовали ксилольный раствор комплекса 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и нуль-валентной платины (2.1–2.4 % Pt) [23] (“Aldrich”).

Исходный карбосилановый дендример пятой генерации с алильными функциональными группами $\text{Si}_{125}^{128}(\text{Al})$ (нижний индекс – количество атомов кремния, верхний индекс – количество функциональных групп, в скобках указан тип функциональной группы) получали по методу, описанному в работе [24].

Метилдиундецилсилан (I) получали по стандартной методике [25]; $T_{\text{кип}} = 435.7$ К. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.02 (д, 3H, HSiCH_3), 0.56 (м, 4H, SiCH_2), 0.87 (т, 6H, CH_3), 1.25 (м, 36H, CH_2), 3.74 (м, 1H, SiH).

1,1,3-триметил-3,3-диундецилдисилоксан (II) синтезировали метоксилированием метилдиундецилсилана с последующей реакцией обмена метилметоксидиундецилсилана с тетраметилдисилоксаном; $T_{\text{кип}} = 467$ – 469 К/0.5 мм рт. ст.

Найдено, %: Si 13.36; C 70.11; H 13.13.

Для $\text{Si}_2\text{C}_{25}\text{H}_{56}\text{O}$

вычислено, %: Si 13.10; C 70.01; H 13.16; O 3.73.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.01 (с, 3H, CH_2SiCH_3), 0.15 (д, 6H, HSiCH_3), 0.51 (м, 4H, SiCH_2), 0.87 (т, 6H, CH_3), 1.25 (м, 36H, CH_2), 4.67 (м, 1H, SiH).

1,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-ундекаметилпентасилоксан (III) получали гетерофункциональной конденсацией 7-гидрокси-1,1,1,3,3,5,5,7,7-нанометилтетрасилоксана с диметилхлорсиланом; $T_{\text{кип}} = 319$ – 323 К/0.5 мм рт. ст.

Найдено, %: Si 36.68; C 35.86; H 9.04.

Для $\text{Si}_5\text{C}_{11}\text{H}_{34}\text{O}_4$

вычислено, %: Si 36.30; C 34.16; H 8.86; O 20.68.

В ИК-спектре соединения сигнал группы Si–OH отсутствует.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.06 (м, 27H, OSiCH_3), 0.18 (д, 6H, $\text{HSi(CH}_3\text{)O}$), 4.69 (м, 1H, SiH).

Полиундецилкарбосилановый дендример (IV).

В одностороннюю колбу, предварительно продутую аргоном, помещали 1.8987 г (0.0001 моля) полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации, 5.4392 г (0.0001 моля) соединения I и 10 мл гексана. Добавляли 20 мкл платинового катализатора, выдерживали при перемешивании при 308 К. Окончание реакции определяли по исчезновению сигналов протонов алильных групп в спектрах ЯМР ^1H (4.8 и 5.7 м.д.). Растворители упаривали, остаток сушили в вакууме до постоянной массы. Выход дендримера-сырца 100%. Продукт очищали на жидкостном хроматографе, получали чистый дендример IV с выходом 30%.

Найдено, %: Si 11.63; C 74.70; H 13.40.

Для $\text{Si}_{253}\text{C}_{3824}\text{H}_{8156}$

вычислено (%): Si 11.60; C 74.98; H 13.42.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.09 (с, SiCH_3), 0.52 (м, SiCH_2), 0.869 (т, CH_3), 1.25 (м, CH_2); соотношение ~ 3 (SiCH_3) : 5.6 (SiCH_2) : 3.4 (CH_3) : 21.5 (CH_2), что согласуется с рассчитанным соотношением 756H : 1520H : 768H : 5112H.

Полиундецилкарбосилановый дендример с силоксановой развязкой (V). В одностороннюю колбу, предварительно продутую аргоном, помещали 0.4634 г (0.000029 моля) полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации, 2.2993 г (0.0054 моля) соединения II и 10 мл толуола. Добавляли 7 мкл платинового катализатора и перемешивали при 308 К. Окончание реакции определяли по исчезновению сигналов протонов алильных групп в спектрах ЯМР ^1H (4.8 и 5.7 м.д.). Растворители упаривали, остаток сушили в вакууме до постоянной массы. Выход дендримера-сырца 100%. Продукт очищали на жидкостном хроматографе, получали чистый дендример V с выходом 50%.

Найдено, %: Si 15.29; C 69.33; H 12.78.

Для $\text{Si}_{381}\text{C}_{4080}\text{H}_{8924}\text{O}_{128}$

вычислено, %: Si 15.12; C 69.27; H 12.71; O 2.89.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.09 (с, SiCH_3), -0.02 (с, $\text{CH}_3\text{SiO(CH}_2\text{)}_2$), 0.01 (с, $\text{CH}_3\text{SiO(CH}_2\text{)(CH}_2\text{)}$), 0.52 (м, SiCH_2), 0.86 (т, CH_3), 1.25 (м, CH_2); соотношение ~ 3 (SiCH_3) : 3.6

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}(\text{CH}_2)_2) : 7.5 (\text{C}_2\text{H}_5\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)) : 14.7 (\text{SiCH}_2) : 8.2 (\text{CH}_3) : 52.7 (\text{CH}_2)$, что согласуется с рассчитанным соотношением $372\text{H} : 384\text{H} : 768\text{H} : 1520\text{H} : 768\text{H} : 5112\text{H}$.

Полисилоксанкарбосилановый дендример (VI).

В однокорную колбу, предварительно продувную аргоном, помещали 0.5406 г (0.000034 моля) полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации, 2.1057 г (0.0057 моля) соединения III и 11 мл толуола. Добавляли 8 мкл платинового катализатора и перемешивали при 308 К. Окончание реакции определяли по исчезновению сигналов протонов аллильных групп в спектрах ЯМР ^1H (4.8 и 5.7 м.д.). Растворители упаривали, остаток сушили в вакууме до постоянной массы. Выход дендримера-сырца 100%. Продукт очищали

на жидкостном хроматографе, получали чистый дендример VI с выходом 48%.

Найдено, %: Si 33.94; C 43.55; H 9.74.

Для $\text{Si}_{765}\text{C}_{2288}\text{H}_{6108}\text{O}_{512}$

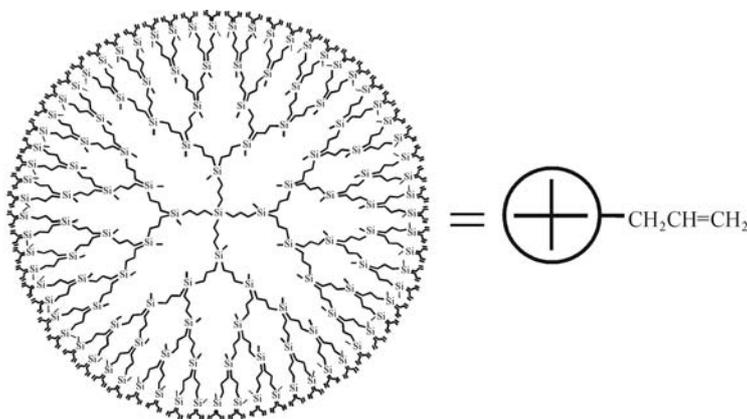
вычислено, %: Si 33.94; C 43.41; H 9.72; O 12.93.

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): -0.05 (с, SiCH_3), 0.02 (м, OSiCH_3), 0.55 (м, SiCH_2), 1.30 (м, CH_2); соотношение 3.8 (SiCH_3) : 40.7 (OSiCH_3) : 10.1 (SiCH_2) : 5.8 (CH_2), что согласуется с рассчитанным соотношением $372\text{H} : 4224\text{H} : 1008\text{H} : 504\text{H}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

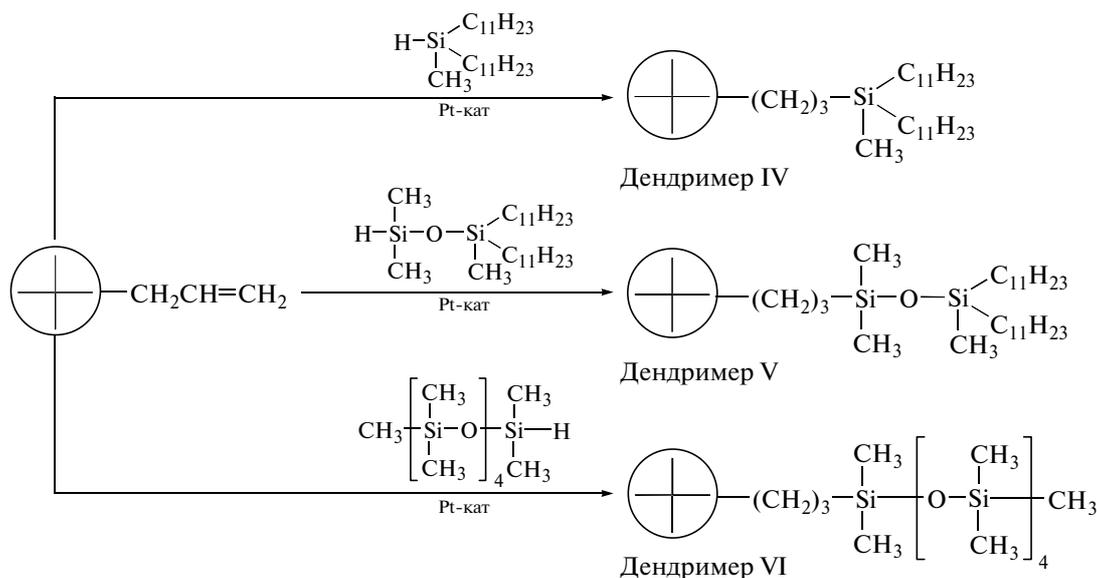
Синтез

Целевые дендримеры были получены реакцией гидросилилирования полиаллилкарбосиланового дендримера пятой генерации



модифицирующими агентами – гидридсиланом I, гидридсилоксаном II и олигосилоксаном III по

методике [26]. Схема модификации приведена ниже.



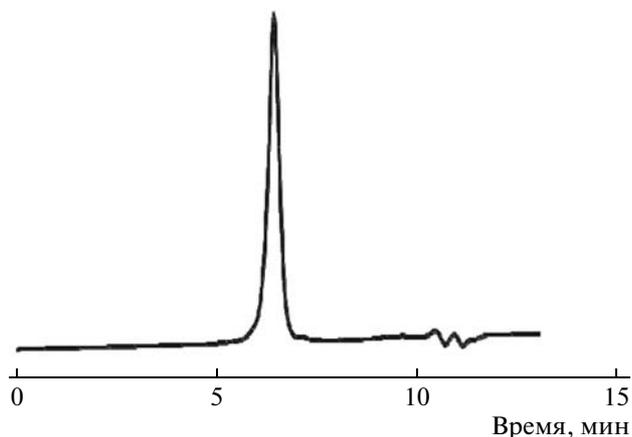


Рис. 1. Кривая ГПХ очищенного дендримера IV.

Реакцию гидросилилирования дендримеров проводили в присутствии платинового катализатора, а полноту протекания реакции контролировали по исчезновению в спектре ЯМР сигналов протонов при двойной связи (4.8 и 5.7 м.д.). Во всех случаях гидросилилирование проходило с конверсией аллильных групп 100%.

Для дальнейших исследований модифицированные дендримеры очищали на препаративном жидкостном хроматографе и с выходом 30–50% получали чистые дендримеры. В качестве примера на рис. 1 приведена кривая ГПХ полиундецильного дендримера IV после очистки.

Дендримеры представляют собой бесцветные, прозрачные или полупрозрачные вещества различной степени вязкости, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей.

Свойства

Благодаря химической инертности ундецильных и силоксановых поверхностных групп полученные дендримеры, как и полибутилкарбосиловые дендримеры [18], являются удобными объектами для исследования их физических свойств.

Таблица 1. Значения гидродинамических радиусов дендримеров, определенные методами вискозиметрии и динамического светорассеяния и рассчитанные из данных АСМ (в блоке)

Дендри- мер	$R_{\text{вязк}}, \text{нм}$ (ТГФ)	$R_{\text{ДСР}}, \text{нм}$		$R_{\text{АСМ}}, \text{нм}$
		в толуоле	в ТГФ	
IV	3.7	2.4	3.6	—
V	3.3	2.2	3.7	2.7
VI	—	3.1	3.2	2.5

Характеристическая вязкость дендримеров значительно ниже вязкости классических полимеров аналогичной ММ [27, 28], что обусловлено их компактной глобулярной структурой. Ниже приведены рассчитанные значения ММ и величины характеристической вязкости, измеренной в ТГФ.

Дендример	IV	V	VI
$[\eta]$ (ТГФ), дл/г	0.051 ± 0.001	0.031 ± 0.001	—
$M \times 10^3$ (расчет)	61.3	70.7	63.3

Как видно, вязкость полиундецилкарбосиловатого дендримера IV выше, чем у дендримера V. Этот результат поддается простому объяснению: за счет гибкого спейсера между ядром дендримера и поверхностным слоем молекулы дендримера V принимают в растворе более компактную форму, что приводит к уменьшению вязкости.

Методом динамического светорассеяния был измерен гидродинамический радиус дендримеров в толуоле и ТГФ (табл. 1). В табл. 1 также представлены значения гидродинамического радиуса, рассчитанные из данных по характеристической вязкости в приближении непротекаемых сфер по формуле

$$[\eta] = 2.5 \frac{\Phi}{\rho} = 2.5 \frac{4}{3} \pi \frac{R^3 N_A}{M}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера, Φ — объемная доля полимера в растворе, ρ — плотность, R — гидродинамический радиус, M — ММ полимера, N_A — число Авогадро. Как видно из сопоставления данных табл. 1, все дендримеры представляют собой компактные глобулярные объекты. Вместе с этим по данным ДСР они детектируемо изменяют свой размер при изменении качества растворителя — значения гидродинамического радиуса для дендримеров с ундецильным внешним слоем в толуоле, термодинамически плохом растворителе для данных концевых групп, ниже, чем в более полярном ТГФ.

АСМ позволяет измерить топографию поверхности исследуемых образцов с высоким разрешением и благодаря этому широко применяется для визуализации молекулярных нанообъектов [29]. На рис. 2 представлены АСМ-изображения дендримеров V и VI. Хорошо различимы отдельные дендримеры, упорядоченные в регулярную двухмерную решетку, близкую к гексагональной, со средним расстоянием между центрами 5.4 нм для дендримера V и 5.1 нм для дендримера VI.

Для дендримера с силоксановым внешним слоем АСМ-изображение имеет практически однородную текстуру, в то время как в случае ундецильных поверхностных групп проявляется незначительная ориентация дендримеров. Граница об-

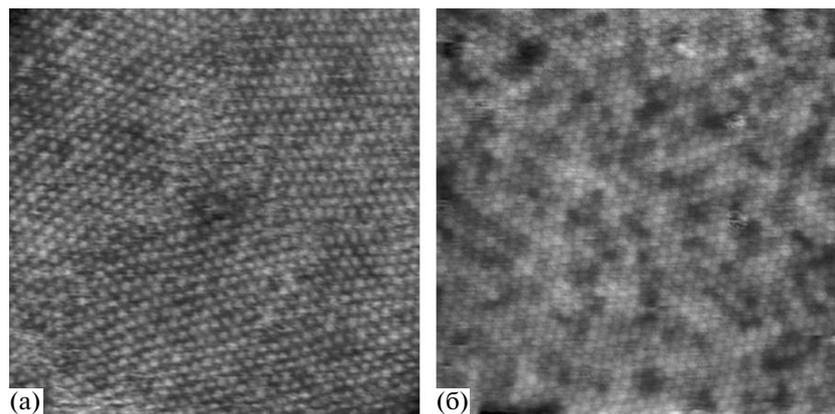


Рис. 2. АСМ-изображение топографии дендримеров V (а) и VI (б). Размер кадра 200×200 нм, контраст изображения соответствует шкале высот 3 нм.

ластей с различным направлением ориентации хорошо видна на рис. 2а. Этот эффект, по всей видимости, обусловлен стремлением концевых ундецильных групп к упорядочению. Размеры дендримеров, измеренные методом АСМ, хорошо согласуются с размерами, найденными с помощью ДСР с учетом того, что в первом случае дендримеры находятся в сколлапсированном состоянии.

Как отмечено выше, систематическое изучение зависимости теплоемкости дендримеров от температуры позволило не только определить T_c для широкого ряда образцов карбосилановых дендримеров различных генераций, но и впервые обнаружить наличие второго релаксационного перехода для полибутилкарбосилановых дендримеров [15]. Позднее было показано, что данное явление характерно для всех карбосилановых дендримеров высоких генераций, начиная с шестой, по крайней мере в пределах изученных гомологических рядов. Поэтому представляло интерес оценить влияние поверхностного слоя на термодинамические свойства карбосилановых дендримеров. Кривые температурной зависимости теплоемкости для дендримеров IV–VI представлены на рис. 3.

Теплоемкость дендримера IV плавно и закономерно увеличивается с ростом температуры в области 6–195 К (рис. 3а). В интервалах 195–235 К и 461–532 К на кривой зависимости $C_p^o = f(T)$ имеет место аномальное изменение теплоемкости с ростом температуры: начиная с 195 К теплоемкость исследуемого образца резко увеличивается с повышением температуры, достигая максимального значения при 226.48 К, затем C_p^o резко уменьшается, вплоть до 235.07 К. Указанное превращение предположительно связано с расстекловыванием аморфной части полимера, которое плавно переходит в плавление его кристаллической части.

Отметим, что для дендримера IV температура расстекловывания значительно выше по сравнению с изученными ранее дендримерами шестой [15], седьмой и девятой [16] генераций с концевыми бутильными группами и дендримерами первой–пятой генераций с концевыми аллильными группами [13]. Вероятно, это обусловлено способностью ундецильных фрагментов образовывать упорядоченные кристаллические области, что затрудняет расстекловывание и приводит к его смещению в область более высоких температур по сравнению с бутилзамещенными аналогами. Плавление закристаллизовавшихся областей практически совпадает с расстекловыванием, что свидетельствует о том, что эти процессы взаимосвязаны. Аналогичное поведение наблюдалось ранее и в случае ЖК-дендримеров с концевыми метоксифенилбензоатными группами, с единственной разницей, что кристаллические области в том случае плавилась при существенно более высокой температуре [17].

В области 461–532 К на кривой $C_p^o = f(T)$ имеет место второй переход, напоминающий по форме расстекловывание (рис. 3а). Аналогичный скачок теплоемкости обнаружен у изученных ранее карбосилановых дендримеров с концевыми бутильными группами: в области 370–470 К для шестой генерации ($G-6(\text{Bu})_{256}$) [15] и в интервале 390–490 К – для седьмой ($G-7(\text{Bu})_{512}$) и девятой ($G-9(\text{Bu})_{2048}$) генераций [16]. Видно, что такой переход для дендримера IV, как и расстекловывание, наступает при более высоких температурах, чем для сравниваемых дендримеров. Объективное отнесение наблюдаемого перехода, несомненно, требует более широких экспериментов, как теплофизическими, так и термомеханическим и реологическим методами. Его физико-химическая интерпретация и отнесение к конкретной группе по термодинамической классификации требуют дополнительных исследова-

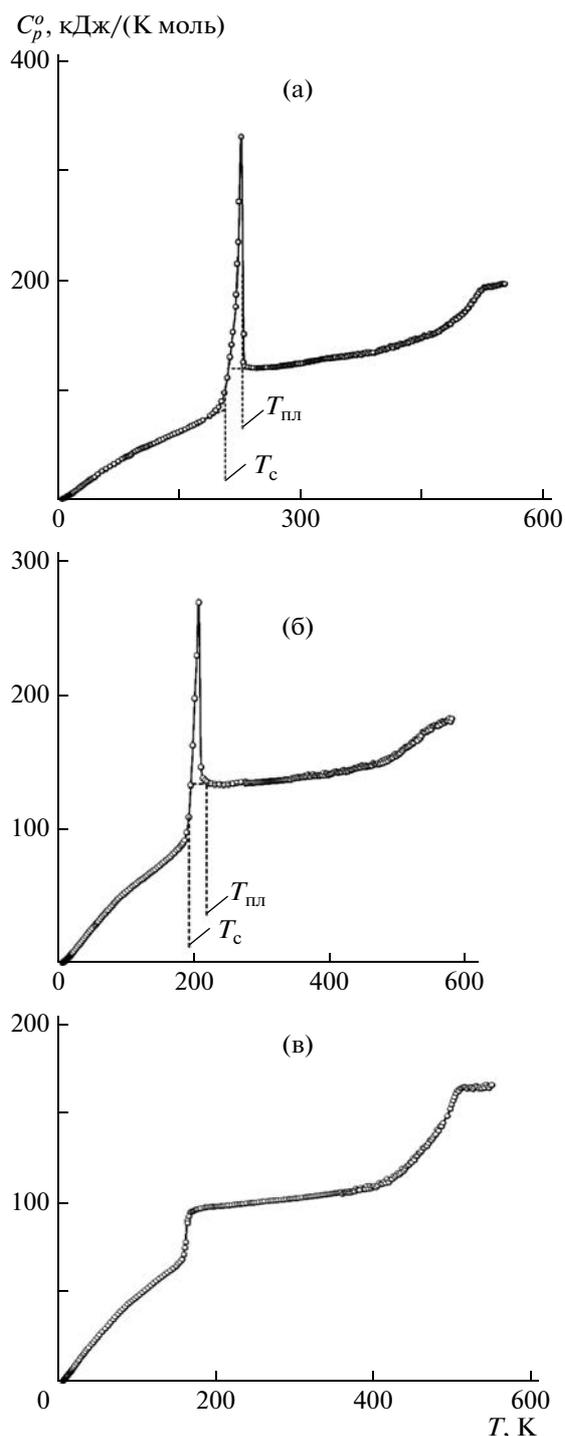
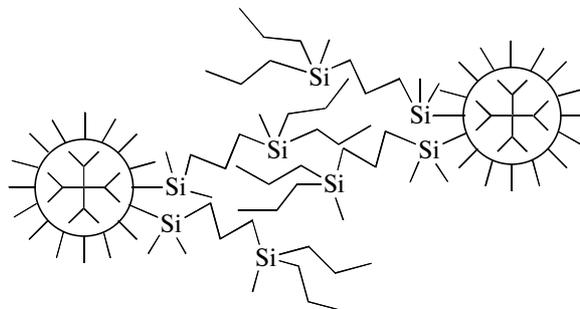


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости дендримеров IV (а), V (б) и VI (в).

ний. Однако смещение второго перехода в область более высоких температур при увеличении размера концевых групп от бутильных до ундецильных находится в соответствии с нашей гипотезой о наличии физической сетки – аналоге сетки зацеплений у классических полимеров. Механизм образования зацеплений в этом случае,

разумеется, иной и связан, по-видимому, с изменением свободы взаимопроникновения структуры одной дендримерной молекулы в другую при переходе от низких генераций к высоким. Схематическая иллюстрация возникновения сетки зацеплений между дендримерами высоких генераций приведена ниже.



Здесь нужно отметить, что дендримеры низких генераций могут свободно проникать друг в друга, поскольку представляют собой низкомолекулярные полифункциональные олигомеры. С ростом генерации уровень взаимопроникновения падает. В работе [30] был экспериментально установлен сам факт такого взаимопроникновения и, кроме того, наличие области молекулярной структуры (внутренней сферы), недоступной для соседних молекул. Логично предположить, что свобода взаимопроникновения помимо номера генерации должна зависеть от особенностей организации внешнего слоя структуры дендримера, в том числе и от природы концевых групп.

Кривая зависимости $C_p^o = f(T)$ для дендримера V (рис. 3б) аналогична рассмотренной для дендримера IV, однако значения температуры стеклования и плавления (табл. 2) дендримера с силоксановой развязкой ниже, чем в случае полиундецильного дендримера, что, по всей вероятности, связано с наличием в его структуре гибкого силоксанового спейсера между алкильным обрамлением и ядром дендримера. Это небольшое отличие в структуре дендримеров IV и V обеспечивает большую подвижность концевых алкильных групп за счет более гибкой связи поверхностной структуры с ядром дендримера. Аналогичный эффект от увеличения подвижности внешнего обрамления дендримера наблюдали для полипропилениминовых дендримеров с мезогенными концевыми группами, соединенными с ядром дендримера гибким спейсером [31].

Скачок теплоемкости, соответствующий второму переходу, для дендримера V несколько меньше, чем в случае дендримера IV, при том что величина ММ заметно выше за счет введения силоксановых спейсеров. Учитывая, что дендримеры IV и V имеют одинаковое ядро и идентичную природу внешнего слоя, можно констатировать, что прочность зацеплений зависит от гибкости внеш-

них структурных фрагментов. Иными словами, введение гибкой силоксановой развязки, не изменяя химической природы внешнего слоя, но изменив его гибкость, сделало тем самым зацепления менее эффективными.

Зависимость $C_p^o = f(T)$ для дендримера VI (рис. 3в) отличается от кривых для полиундецильных дендримеров отсутствием пика, связанного с плавлением, т.е. в данном случае не происходит кристаллизации поверхностных диметилсилоксановых групп. Температура стеклования дендримера VI (163 К), как и температурный интервал второго релаксационного перехода, существенно ниже, чем для двух других дендримеров. Это вполне объяснимо, поскольку диметилсилоксановые концевые группы гораздо более подвижны, чем ундецильные, и к тому же характеризуются минимальным межмолекулярным взаимодействием.

Итак, концевые группы оказывают значительное влияние на термодинамические свойства дендримера. Введение в поверхностный слой ундецильных групп приводит к смещению обоих релаксационных переходов в область более высоких температур. При наличии гибкой развязки между ядром и поверхностными группами температура стеклования понижается, что позволяет разделить влияние химической природы внешнего слоя (для дендримеров IV и V она одинаковая) и его подвижности (гибкости). Совмещение обеих составляющих (а именно это мы имеем в случае силоксанового внешнего слоя дендримера VI) приводит к наиболее заметному изменению в низкотемпературном поведении дендримера. Температура стеклования достигает самого низкого значения для всех ранее изученных производных карбосилановых дендримеров высоких генераций. Сочетание гибкости и низкого уровня межмолекулярных взаимодействий, характерных для диметилсилоксановых олигомеров и полимеров, обусловило наблюдаемое понижение.

Сравнение значений температуры расстекловывания T_c дендримеров IV–VI (табл. 2) и других производных [11–17] позволяет однозначно рассматривать структуру и химическую природу внешнего слоя молекулярной структуры в качестве определяющего фактора величины T_c , по крайней мере для гибкоцепных дендримеров. Именно расстекловывание внешнего слоя обусловливает и возможность реализации подвижности элементов структуры ядра. Вопрос о влиянии подвижности элементов структуры самого ядра на температуру стеклования пока остается открытым из-за отсутствия подходящих объектов для сравнения.

Особенности организации внешнего слоя оказывают очевидное влияние и на характер второго перехода. Увеличение размеров алкильных заме-

Таблица 2. Термодинамические характеристики физических переходов исследованных дендримеров ($p^o = 0.1$ МПа)

Дендри- мер	T_c , К (± 1)	$T_{пл}$, К	ΔT , К	$\Delta H_{пл}^o$, кДж/моль
IV	209	235	461–532	1393
V	190	220	460–570	1066
VI	163	–	410–510	–

стителей у атомов кремния во внешнем слое структуры дендримеров привело к смещению второго перехода в область более высоких температур. В рамках предложенной модели это означает образование более плотной сетки физических зацеплений. Понижение жесткости щетки в данном случае должно приводить к обратному эффекту. Гибкие силоксановые “шарниры” существенно уменьшили жесткость внешней оболочки карбосиланового ядра, что нашло адекватное отражение в параметрах второго перехода (табл. 2). Наконец, замена алкильной щетки на силоксановую, менее плотную, более короткую и гибкую привела к уменьшению энергетических затрат на разрушение сетки – второй переход сместился в область более низких температур. Иными словами, полученные в настоящей работе результаты в целом подтверждают адекватность предположения о формировании физической сетки зацеплений у дендримеров высших генераций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные результаты подтверждают общий характер влияния поверхностного слоя на свойства и поведение дендримеров и показывают, что изменение природы поверхностного слоя является эффективным инструментом регулирования свойств подобных объектов. Наличие второго перехода и его зависимость от природы и строения концевых групп подтверждают предположения о формировании сетки межмолекулярных зацеплений для дендримеров высоких генераций и ее зависимости от особенностей структуры внешнего слоя. Дальнейшее исследование проблемы требует привлечения более широкого спектра методов исследования, среди которых особенно информативными по проблеме второго перехода являются реологические исследования. Вместе с тем синтез новых дендримеров высоких генераций, отличающихся последовательным изменением структуры внешнего слоя, является ключевым фактором разработки адекватных моделей, описывающих межмолекулярное взаимодействие дендримеров высоких генераций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990. V. 29. № 9. P. 138.
2. *Newkome G.R.* *Advances in Dendritic Macromolecules.* Greenwich: JAI Press, 1994.
3. *Astruc D., Chardac F.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 9. P. 2991.
4. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Панков В.С.* // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
5. *Белецкая И.П., Чучурюкин А.В.* // *Успехи химии.* 2000. Т. 69. № 8. С. 699.
6. *Lorenz K., Mulhaupt R., Frey H., Rapp U., Mayer-Posner F.J.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 19. P. 6657.
7. *Woolley K.L., Hawker C.J., Pochan J.M., Frechet G.M.J.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. № 7. P. 1514.
8. *Lorenz K., Frey H., Stuhn B., Mulhaupt R.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 22. P. 6860.
9. *Stutz H.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1995. V. 33. № 3. P. 333.
10. *Carnahan M.A., Grinstaff M.W.* // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 2. P. 609.
11. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Рябков М.В., Пономаренко С.А., Макеев Е.А., Бойко Н.И., Шибает В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 3. С. 514.
12. *Рябков М.В., Кулагина Т.Г., Лебедев Б.В.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 12. С. 2165.
13. *Лебедев Б.В., Рябков М.В., Татарина Е.А., Ребров Е.А., Музафаров А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2003. Т. 52. № 3. С. 523.
14. *Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Храмова Н.М., Цветкова Л.Я., Татарина Е.А., Мякушев В.Д., Музафаров А.М.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 8. С. 1369.
15. *Smirnova N.N., Stepanova O.V., Bykova T.A., Markin A.V., Muzafarov A.M., Tatarinova E.A., Myakushev V.D.* // *Thermochim. Acta.* 2006. V. 440. № 2. P. 188.
16. *Смирнова Н.Н., Степанова О.В., Быкова Т.А., Маркин А.В., Татарина Е.А., Музафаров А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. № 10. С. 1924.
17. *Lebedev B.V., Kulagina T.G., Ryabkov M.V., Ponomarenko S.A., Makeev E.A., Boiko N.I., Shibaev V.P., Rebrov E.A., Muzafarov A.M.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. V. 71. № 2. P. 481.
18. *Татарина Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В., Музафаров А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. Т. 53. № 11. С. 2484.
19. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. № 6. P. 623.
20. *Мальшеев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // *Приборы и техника эксперимента.* 1985. № 6. С. 195.
21. *Ягфаров М.Ш.* // *Журн. физ. химии.* 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
22. *Kabo A.G., Diky V.V.* // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 347. № 10. P. 79.
23. *Karstedt B.D.* Pat. 3775452 USA. 1973.
24. *Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музафаров А.М., Шибает В.П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.
25. *Morikawa A., Kakimoto M., Imai Y.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 12. P. 3247.
26. *Гетманова Е.В., Терещенко А.С., Игнатъева Г.М., Татарина Е.А., Мякушев В.Д., Музафаров А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. Т. 53. № 1. С. 134.
27. *Bosman A.W., Janssen H.M., Meijer E.W.* // *Chem. Rev.* 1999. V. 99. № 7. P. 1665.
28. *Hawker C.J., Malmstrom E.E., Frank C.W., Kampf J.P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 41. P. 9903.
29. *Sheiko S.S., Moeller M.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 4099.
30. *Гетманова Е.В., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Крупперс М.Ж., Музафаров А.М.* // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. № 6. С. 943.
31. *Yonetake K., Masuko T., Morishita T., Suzuki K., Ueda M., Nagahata R.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 20. P. 6578.

УДК 541.64:546.98

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИФЕНИЛЕНЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ – КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ

© 2010 г. Д. А. Рудь*, Л. Ж. Никошвили**, Т. П. Логинова*, А. В. Наумкин*,
Ю. Л. Словохотов*, В. Г. Матвеева**, М. Г. Сульман*, И. А. Хотина*

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

** Тверской государственный технический университет
170026 Тверь, наб. А. Никитина, 22

Поступила в редакцию 16.10.2008 г.

Принята в печать 29.04.2009 г.

Структурированные полифенилены, используемые в качестве матриц для иммобилизации наночастиц палладия, синтезированы по реакции циклоконденсации ацетилароматических соединений с последующим структурированием при различной температуре и, как следствие, разной степенью сшивки. Изучена взаимосвязь между строением полимера и температурой структурирования. Показана зависимость размеров наночастиц палладия, иммобилизованных в матрице полифенилена, от условий его структурирования. Синтезированные каталитические системы исследованы на примере реакции селективного гидрирования тройной связи ацетиленовых спиртов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внимание исследователей привлекает изучение каталитических свойств наночастиц переходных металлов. Такие наночастицы обладают высокой эффективностью благодаря большой удельной площади поверхности, а также качественным изменениям состояния поверхности наночастиц по сравнению с менее дисперсными системами [1]. Каталитические свойства наночастиц, сформированных в структурированных полимерных матрицах, интенсивно изучали в различных реакциях [2–4]. Тем не менее прямое применение наночастиц металлов в катализе часто затруднительно, поскольку их малый размер обуславливает высокую тенденцию к агрегации [5]. В связи с этим были разработаны различные методы синтеза наночастиц металлов в присутствии стабилизирующих поверхностно-активных веществ [6, 7], а также в матрицах высокомолекулярных соединений, например в дендримерах [8–10], функционализированных полимерах [11–13], полимерных гелях [14–16], нано- или микросферах [17–21], полимерных мицеллах [22–23].

Особый интерес представляют гетерогенные катализаторы на основе наночастиц, стабилизированных в структурированных полимерных матрицах. Они имеют преимущества по сравнению с низкомолекулярными гомогенными катализаторами, поскольку могут быть легко отделены

фильтрованием или центрифугированием, а затем использованы повторно, так как металл остается в порах или микрополостях матрицы и не вымывается в нескольких каталитических циклах.

Для иммобилизации наночастиц переходных металлов применяли различные полимерные матрицы. В работе [24] был использован линейный ПС, функционализированный амино- и карбоксигруппами, для введения наночастиц Pt, Pd, Au. Было обнаружено, что наночастицы металлов в указанной системе прочно связаны с поверхностью микрогранул и стабильны при продолжительном перемешивании и даже под влиянием ультразвука. В работе [25] наночастицы Pt получали в матрице сополимера N-изопропилакриламида со стиролом, а затем изучали их каталитические свойства в реакции гидрирования. Для иммобилизации наночастиц различных благородных металлов в работе [26] был использован микрогель поли(N-изопропилакриламид–акриловая кислота–2-гидроксиэтилакрилат) и показана перспективность подобных систем в катализе. В случае традиционных полимерных матриц для иммобилизации каталитических наночастиц часто возникает проблема доступа субстрата к активным центрам, что негативно сказывается на эффективности катализатора. Кроме того, вероятно вымывание активных частиц [27, 28]. Структурированные полимеры свободны от этих ограничений из-за наличия внутренних полостей, где размещаются наночастицы. Формирование подобных гетерогенных систем может быть осу-

E-mail: rud_dmitry@mail.ru (Рудь Дмитрий Алексеевич).

шествовано включением наночастиц в структурированные полимеры или пористые мембраны, основанные, например, на полиакриловой кислоте, сшитой бифункциональным эпокси-дом [29]. В отличие от других гетерогенных катализаторов, в таких мембранах можно легко регулировать размер пор и обеспечивать эффективный массообмен между участвующими в реакции веществами.

В последние годы разные группы исследователей [30] занимаются созданием принципиально новых катализаторов, основанных на привлечении сверхсшитой нанопористой полимерной матрицы, например, сверхсшитого ПС, обладающей огромной внутренней поверхностью (до 1500 м²/г), способной набухать в органических растворителях. Матрица сверхсшитого ПС обеспечивает легкий доступ субстрата к каталитическим центрам, а также, что наиболее важно, имеет стабильный набор нанопор (2–50 нм) для формирования стабилизированных каталитических наночастиц металлов [31–35]. Данные свойства сверхсшитого ПС могут способствовать образованию полимерных материалов с иммобилизованными наночастицами металлов различного размера. При этом полимерная сетка препятствует агрегации высокоактивных наночастиц и переходу их в “микросостояние” (>100 нм), приводящему к существенному уменьшению активности. Немаловажным свойством катализаторов на основе сверхсшитого ПС является их способность к набуханию матрицы в водно-спиртовых растворах и, как следствие, возможность проведения каталитических реакций в экологически безопасных условиях.

Каталитические системы, содержащие наночастицы переходных металлов, активно исследуют в качестве альтернативы традиционным гетерогенным катализаторам гидрирования ацилиновых соединений до этиленовых. В связи со сказанным выше представляется актуальным создание нового типа каталитических систем, работающих без дополнительной модификации, где наночастицы металла, например палладия, иммобилизованы в матрицах полимеров, которые не растворимы в органических растворителях, не активны в щелочных или кислотных средах, а также являются термостойкими.

В нашей работе матрицей служил сшитый полифенилен (ПФ). Как известно, ПФ обладает высокой термостойкостью (до 450 °С на воздухе и 500 °С в инертной атмосфере), отличается высокой химической стойкостью, что позволяет применять его в агрессивных (кислотных и щелочных) средах. Это расширяет спектр каталитических реакций, проводимых в присутствии иммобилизованных на полимерной матрице катализаторов. В настоящей работе мы синтезиро-

вали олигофенилен на основе *n*-диацетилбензола и ацетофенона, структурировали его при разной температуре и использовали для иммобилизации наночастиц палладия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,4-Диацетилбензол (“Aldrich”, 99%), тетра-хлорпалладат натрия Na₂PdCl₄ · 3H₂O квалификации ч. (Открытое акционерное общество “Аурат”), триэтилборгидрид лития LiB(C₂H₅)₃H (“Aldrich”, 1 М раствор в ТГФ), дегидролиналоол (Общество с ограниченной ответственностью “Белгородвитамины”, 99%), метанол (“Реахим”) и хлороформ (“Реахим”), оба квалификации ч. использовали без дополнительной очистки. Триэтилортоформиат (“Aldrich”, 98%) перегоняли над K₂CO₃. Бензол квалификации ч.д.а. (“Реахим”) сушили над P₂O₅ и затем перегоняли над Na. Ацетофенон квалификации ч. (“Реахим”) подготавливали азеотропной сушкой с толуолом в аппарате Сокслета, наполненном CaH₂, затем фракционно перегоняли на вакууме водоструйного насоса, собирая фракцию с T_{кип} = 95 °С/20 мм рт. ст. Газообразный хлороводород получали прикапыванием концентрированной H₂SO₄ к NaCl.

Синтез олигофениленов и их структурирование

Синтез олигофениленов проводили по реакции циклоконденсации моно- и диацетилароматических соединений [36].

Олигофенилен на основе 1,4-диацетилбензола и ацетофенона. При комнатной температуре в трехгорлой круглодонной колбе объемом 500 мл, снабженной магнитной мешалкой и системой для ввода и вывода хлористого водорода, готовили раствор 12.14 г (0.1 моля) ацетофенона и 19.66 г (0.12 моля) 1,4-диацетилбензола в 200 мл (2 моль/л) сухого бензола. К раствору добавляли 22.7 г (0.15 моля) триэтилортоформиата. При перемешивании через раствор пропускали хлороводород со скоростью 20 мл/мин в течение нескольких часов до начала выпадения полимера из осадителя (спирта). Во время реакции температуру реакционной массы поддерживали около 20 °С. Олигомер высаживали в 300 мл метанола и оставляли на 30 мин. Полученный светло-желтый осадок фильтровали на воронке Бюхнера, промывали небольшим количеством метанола, а затем для нейтрализации катализатора – раствором соды и водой до нейтральной реакции. Для удаления во-

ды олигомер трехкратно промывали на фильтре метанолом, а затем сушили в вакууме при 60°C в течение 10 ч. Масса полученного олигофенилена 14.2 г (62.3%).

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 2.63 (с, CH_3CO), 7.39 (т, аром., 3H), 7.44 (д, аром., 2H), 7.48 (д, аром., 4H), 7.72 (с, аром., 3H).

ИК (KBr): 1675 cm^{-1} (C=O), 830, 1510, 1615 cm^{-1} (замещенное бензольное кольцо).

Вычислено, %: С 89.38; Н 6.21. Найдено, %: С 89.3; Н 5.93.

Структурирование олигофенилена проводили в пробирках Шленка, снабженных системой ввода и вывода аргона. К навеске олигофенилена массой 2.5 г добавляли 0.25 г моногидрата *n*-толуолсульфокислоты, тщательно перемешивали в ступке и загружали в конденсационную пробирку, которую помещали в блок, нагретый до заданной температуры (200, 250, 300 и 450°C) и выдерживали в течение 4 ч. После этого реакционную массу охлаждали и полученный порошок темного цвета (от коричневого при 200°C, до черного — при 450°C) помещали в аппарат Сокслета и экстрагировали смесью ацетон : хлороформ = 1 : 1 в течение 8 ч. Затем полимер сушили при 60°C в вакууме в течение 10 ч.

Получение наночастиц в матрице ПФ

Навеску сухого полимера массой 0.5 г помещали в пробирку Шленка объемом 20 мл, по каплям медленно добавляли раствор 0.1 г тетрахлорпалладата натрия тригидрата в 4 мл ТГФ (из расчета 5 мас. % Pd в получаемом катализаторе). Добавление раствора приостанавливали по мере того, как над полимером появлялся небольшой избыток раствора. Операцию повторяли до тех пор, пока весь раствор не был израсходован. Полимер сушили в вакууме в течение 5 ч.

Полимер с введенной солью палладия помещали в плоскодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой, при перемешивании добавляли десятикратный избыток супергидрида $\text{LiV}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$. Перемешивание продолжали в течение 2 ч до окончания выделения газа. Полимер отфильтровывали, после чего полученный порошок сушили в вакууме. Далее полимер помещали в аппарат Сокслета и экстрагировали 2 ч смесью ТГФ : вода = 2 : 1. Затем полимер сушили при 60°C в вакууме в течение 10 ч.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание Pd составляло 0.80 (ПФ-200), 0.92 (ПФ-250), 0.98 (ПФ-300), 5.60% (ПФ-450).

Проведение модельной реакции гидрирования

Каталитическое гидрирование дегидролиналола (ДГЛ) проводили в лабораторных условиях

с использованием стеклянного реактора объемом 32 мл. В ходе стандартного эксперимента в нагретый до 70°C реактор через загрузочный штуцер вносили навеску суспензии катализатора в изопропиловом спирте (ИПС) (от 0.01 до 0.05 г катализатора, в зависимости от содержания палладия, на 15 мл ИПС). Реактор продували водородом и герметизировали. Затем проводили насыщение катализатора водородом в течение 60 мин при непрерывном перемешивании для обеспечения полного восстановления активных центров палладия. После насыщения в реактор вводили раствор ДГЛ (1 г на 15 мл растворителя). Каталитическое гидрирование осуществляли при интенсивном перемешивании, позволяющем устранить влияние внешнедиффузионных факторов на исследуемый процесс. В ходе реакции непрерывно измеряли количество поглощенного водорода и отбирали пробы для последующего анализа методом ГЖХ. В каждом опыте отбирали 7–9 проб (объем пробы — несколько микролитров) через разные промежутки времени.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H олигофенилена регистрировали на приборе “Bruker AMX-400” (400.13 МГц) в растворе CDCl_3 .

ИК-спектры олигофенилена снимали в таблетках с KBr на спектрометрах “Bruker IFS 48” и “Bruker UR-20”.

ММ олигофенилена находили методом седиментации на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 (Венгрия).

Изотермы адсорбции структурированных ПФ снимали на быстродействующем анализаторе сорбции газов NOVA 2200e фирмы “Quantochrome”.

Содержание Pd в полимерных образцах определяли рентгенофлуоресцентным анализом на приборе VRA-30 фирмы “Zeiss Jena”, оборудованном Mo-анодом, LiF-анализатором и SZ-детектором. Для анализа содержания Pd использовали линию K_{α} . Образец сравнения для анализа готовили путем введения в композитную пленку заданного количества палладия. Время накопления сигнала 10 с.

Морфологии образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912 AB OMEGA, обладающем полностью магнитным омега-спектрометром с энергетическим фильтром, интегрированным непосредственно в оптическую систему инструмента. Напряжение ускорения электронов $E = 100$ кВ, увеличение 80–500 000, разрешение изображения 0.20–0.34 нм. На приборе исследовали срезы толщиной около 50 нм. Для этого образцы вводили в эпоксидную

смолу, после ее отверждения производили срез с помощью ультрамикротомы.

Рентгеновскую дифракцию измеряли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (источник рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$, графитовый монохроматор на вторичном пучке). Режим генератора $36 \text{ кВ} \times 20 \text{ мА}$ с шагом по углу $\cong 0.1$ град. Скорость сканирования 1 град/мин . Средний размер кристаллически упорядоченных доменов в наночастицах оценивали по формуле Селякова–Шерера

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Omega \cos \theta_B},$$

где D_{hkl} – размер кристаллита в направлении $\langle hkl \rangle$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ – длина волны рентгеновского излучения, Ω – полуширина линии, θ_B – угол Брэгга (hkl)-рефлекса, K – константа $\cong 1$.

Фотоэлектронные спектры регистрировали при комнатной температуре на спектрометре XSAM-800 фирмы “Kratos” (Великобритания) с использованием немонохроматического излучения $\text{MgK}\alpha$, с мощностью, не превышающей 90 Вт .

Фотоэлектронные спектры записывали с шагом 0.1 эВ в режиме постоянного относительного разрешения по энергии. Измерения выполняли при давлении порядка $5 \times 10^{-8} \text{ Па}$. Анализируемые спектры были аппроксимированы модельными пиками гауссовой формы, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытавшими потери энергии, – прямой линией. Энергетическую шкалу спектрометра калибровали по стандартной методике с использованием следующих значений энергий связи:

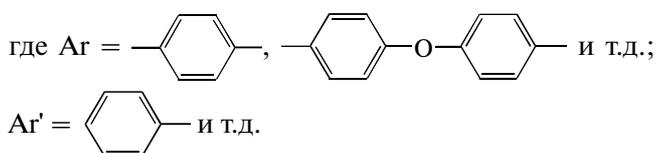
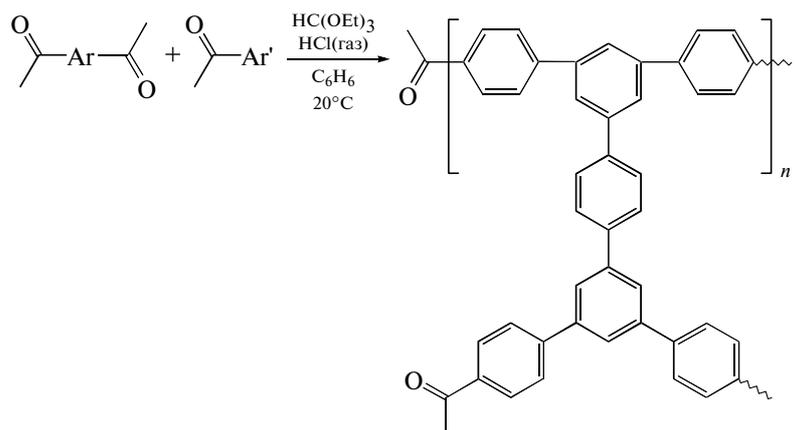
$\text{Cu } 2p_{3/2} - 932.7 \text{ эВ}$, $\text{Ag } 3d_{5/2} - 368.3 \text{ эВ}$ и $\text{Au } 4f_{7/2} - 84.0 \text{ эВ}$ [37]. Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности, значения которых входят в программное обеспечение, представленное производителем. Образцы закрепляли с помощью двусторонней липкой ленты на титановый держатель. Для калибровки спектров полимерных катализаторов, являющихся диэлектриками, использовали компоненту линии $1s$ углерода, относящуюся к связям $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$, которой была приписана энергия 285.0 эВ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Задача настоящей работы – синтез структурированных ПФ-матриц и введение в них наночастиц палладия для дальнейшего исследования каталитических свойств новых композиционных материалов в реакциях селективного гидрирования.

Синтез и структурирование ПФ

Циклоконденсация является одним из наиболее простых и надежных способов синтеза разветвленных олиго- и ПФ с 1,3,5-трифенилзамещенным бензольным кольцом в качестве центра ветвления для получения в дальнейшем на их основе сшитых полимеров. В ходе этой реакции образуется новое бензольное кольцо за счет ацетильных групп исходных мономеров в присутствии сухого хлористого водорода и триэтилортоформиата в бензоле [36]:

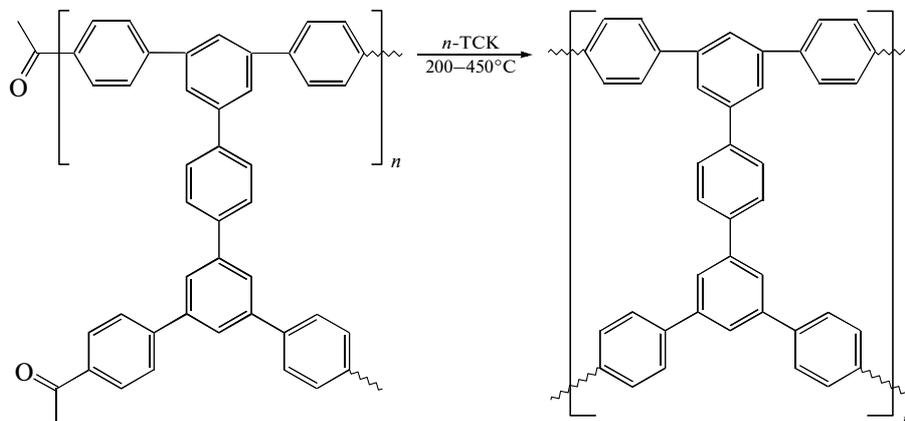


Синтез олигофениленов проводили путем совместной конденсации 1,4-диацетилбензола и ацетофенона при их мольном соотношении $1.2 : 1$.

Образование 1,3,5-замещенного бензольного ядра подтверждается наличием в ИК-спектре по-

лимера полосы 880 см^{-1} . Количество концевых групп, определенное из интегральных кривых ЯМР-спектра с учетом известной ММ, незначительно превышающее два, указывает на невысокую степень разветвленности полимера.

Полученные олигофенилены обладали относительно невысокой молекулярной массой ($M_w = 1.8 \times 10^3$). В дальнейшем на их основе за счет конденсации остаточных функциональных групп при нагревании получали трехмерные неразстворимые ПФ-матрицы:



(*n*-ТСК—*para*-толуолсульфокислота моногидрат).

Варьирование температуры структурирования позволяет получать матрицы различных типов. Характеристики пористой структуры полученных ПФ были определены по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, обработанным с применением метода БЭТ, сравнительного метода и метода Дубинина—Астахова. Для образцов, отвержденных в интервале $200\text{--}300^\circ\text{C}$, значения площади поверхностей оказались незначительны, что связано с микрогелевой структурой полученных ПФ (ПФ-200, ПФ-250 и ПФ-300), а полученные значения (табл. 1) можно отнести к внеш-

ней поверхности образцов (рис. 1). Для образца, отвержденного при 450°C (ПФ-450), наблюдается увеличение площади поверхности и изотермы сорбции первого типа в сравнении с предыдущими образцами (табл. 1), что свидетельствует об образовании пористой структуры со значительным вкладом микропористости за счет параллельного протекания процессов отверждения и перестройки внутренней структуры (рис. 2).

ПФ-200 максимально набухает в ТГФ до 21%, ПФ-250 — до 25%, ПФ-300 — до 32%, а ПФ-450 не набухает.

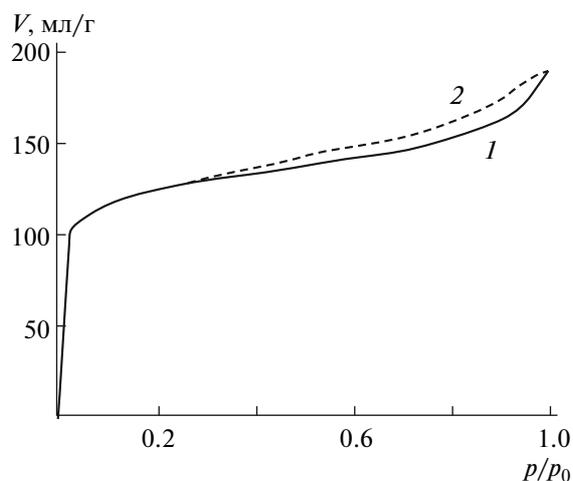


Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77 К образца ПФ-450: 1 — адсорбция, 2 — десорбция.

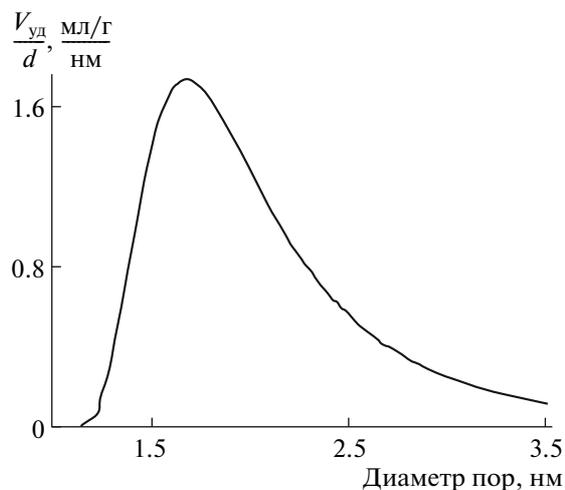


Рис. 2. Распределение пор по размерам для образца ПФ-450. $V_{уд}$ — удельный объем пор, d — диаметр пор.

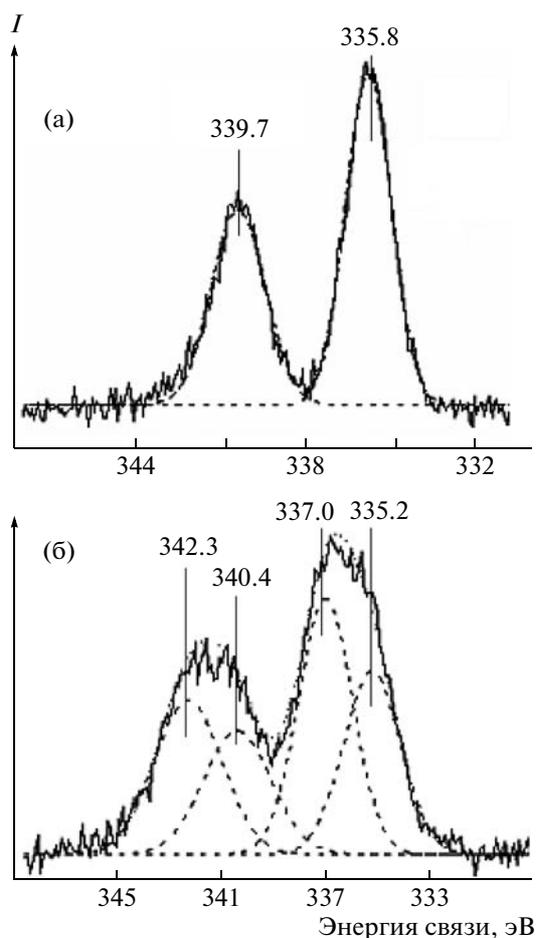


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры Pd 3d образцов ПФ-300 (а) и ПФ-450 (б).

Введение и исследование частиц палладия в матрицы ПФ

Введение палладия в структурированные ПФ-матрицы осуществляли за счет сорбции неорганической соли $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ из раствора в ТГФ с последующим восстановлением соли супергидридом $\text{LiV}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$.

Результаты элементного анализа (содержание палладия во всем объеме образца) по данным

Таблица 1. Данные по пористости структурированных ПФ

Образец	Площадь поверхности микропор, $\text{m}^2/\text{г}$	
	определена по методу БЭТ	из сравнительных графиков
ПФ-200	2.15	0.81
ПФ-250	2.40	0.90
ПФ-300	2.35	1.02
ПФ-450	396.0	326.0

рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) полученных отвержденных ПФ с введенным палладием и результаты количественного анализа поверхности полученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) приведены в табл. 2. Концентрация Pd в образце (в поверхностном слое) ПФ-200 оказалась ниже предела обнаружения метода РФЭС, а в ПФ-250 – 0.2%. По-видимому, в процессе приготовления катализаторов (в результате экстракции) палладий вымывался из поверхностных слоев. В остальных образцах содержание палладия на поверхности составляет 0.7%. Химическое состояние Pd в случае образцов ПФ-300 и ПФ-450 определяли по линии Pd $3d_{5/2}$. Соответствующие спектры представлены на рис. 3. Видно, что в образце ПФ-450 присутствуют по крайней мере два различных состояния палладия. Для более точного определения положения фотоэлектронных пиков Pd $3d_{5/2}$ и идентификации химического состояния палладия было проведено математическое моделирование 3d-спектров Pd. Спектр образца ПФ-300 (рис. 3а) может быть описан одним состоянием с энергией пиков Pd $3d_{5/2}$ и Pd $3d_{3/2}$, равной 335.8 и 339.7 эВ. В то же время в спектре Pd $3d_{5/2}$ образца ПФ-450 (рис. 3б) выделены два состояния с энергией 336.2 и 338.0 эВ. Энергия пиков Pd $3d_{3/2}$ составляет 335.2 и 337.0 эВ. Доли состояний относятся как 3 : 4. Энергия связи Pd $3d_{5/2}$, равная 335.2 эВ, соответствует Pd⁰, тогда как энергия связи Pd $3d_{5/2}$, равная 337.0 – PdO [33]. Разница значений энергий для Pd, вероятно, связана с малым размером частиц и возможным π-ареновым взаимодействием частиц Pd с ПФ-матрицей, что также препятствует их вымыванию.

На основании приведенных данных можно сделать следующий вывод. В ПФ микрогелевой структуры (ПФ-200, ПФ-250, ПФ-300) палладий-содержащие частицы прежде всего сосредоточены на поверхности полимера, судя по сравнению данных элементного анализа РФА и РФЭС (табл. 2). Доступ реагентов к ним не затруднен. В свою очередь с поверхности полимера металл все же вымывается (данные РФЭС подтверждают это)

Таблица 2. Содержание Pd в образцах ПФ – общее (РФА) и в поверхностном слое (РФЭС)

Полимер	Содержание Pd, %	
	РФА	РФЭС
ПФ-200	0.80	0.0
ПФ-250	0.92	0.2
ПФ-300	0.98	0.7
ПФ-450	5.60	0.7

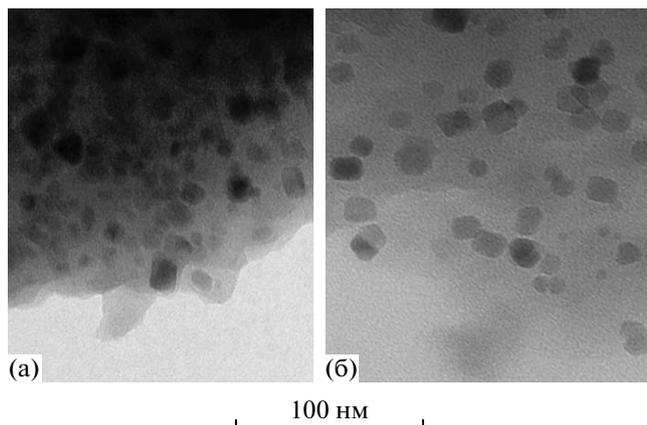


Рис. 4. Микрофотографии срезов ПФ-300 (а) и ПФ-450 (б).

вследствие слабой фиксации на матрице, что приводит к значительным потерям металла с поверхности слабо сшитых образцов ПФ-200 и ПФ-250 и несколько меньшим потерям металла для образца ПФ-300 с большей степенью сшивки. В полимере ПФ-450, имеющем пористую структуру, частицы металла сосредоточены внутри пор, что стабилизирует металл и препятствует как его агломерации, так и вымыванию.

Микрофотографии срезов образцов ПФ-300 и ПФ-450 (ПЭМ) приведены на рис. 4. Средний размер частиц составляет 3–15 нм.

Из рентгенограмм (рис. 5) также следует, что для Pd линии узкие и сопоставимые по ширине с линиями NaCl, который образуется в полимере в результате окислительно-восстановительного процесса и частично остается после выделения и очистки. Ширина линий связана с размером в области когерентного рассеяния. Размер частиц палладия составляет в среднем ~10 нм. Упаковка полученных агрегатов – гексагонально-центрированная, кубическая. Таким образом, наличие средних агрегатов в полимерных матрицах наряду с наночастицами (до 10 нм) связано со слишком редкой сшивкой полимеров и наличием свободных пространств внутри полимерных матриц.

Каталитическое тестирование в селективном гидрировании дегидролиналола

Синтез линалоола (ЛН – 3,7-диметилпентадиен-1,6-ола-3) осуществляют методом селективного гидрирования дегидролиналоола (ДГЛ – 3,7-диметилпентадиен-6-ин-1-ола-3). Если процесс протекает неселективно, то в качестве побочного

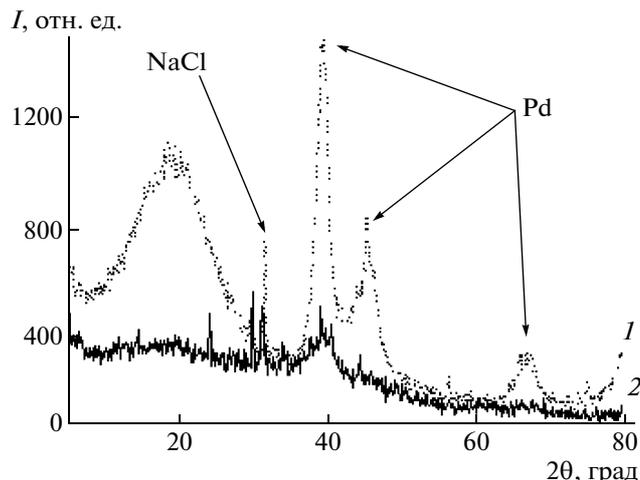
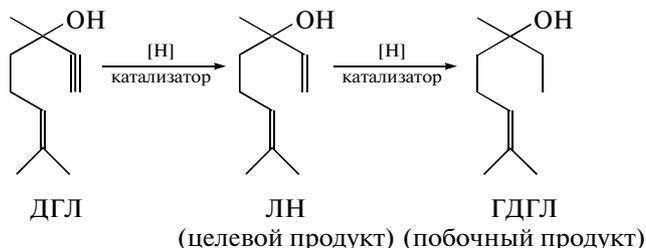


Рис. 5. Дифрактограммы ПФ-450 (1) и ПФ-300 (2).

продукта образуется перегидрированный дигидролиналоол (ГДГЛ – 3,7-диметилпентадиен-6-ола-3):



ЛН является полупродуктом синтеза промышленно важных соединений: линалилацетата, гераниола, цитраля и витаминов Е и К, входит в состав рецептур большого числа косметических препаратов и ряда композиций для духов [38, 39].

В настоящей работе мы демонстрируем новые каталитические системы, сочетающие эффективность со стабильностью и доступностью. В нашем случае в качестве катализатора реакции гидрирования ЛН использовали структурированные ПФ-матрицы с наночастицами палладия.

По данным табл. 3 можно сделать следующие выводы. Селективность полученных катализаторов растет с увеличением степени сшивки – часто наблюдаемая закономерность, поскольку ограничивается доступ реагентов к активным центрам

Таблица 3. Катализ реакции гидрирования ДГЛ на палладии, иммобилизованном в матрице сшитого ПФ (растворитель ИПС, температура 70°C)

Катализатор	Относительная скорость гидрирования, моль/моль с	Селективность, %	Конверсия, %
ПФ-200	0.45	82.4	87.5
ПФ-250	1.09	90.4	95.0
ПФ-300	1.48	94.3	96.5
ПФ-450	0.20	96.0	96.0

катализатора за счет изменения структуры полимера. Конверсия выходит на максимум после 96% и дальше не меняется. Однако низкая доступность активных центров палладия, инкорпорированного в матрицу наиболее селективного катализатора ПФ-450, обуславливает его пониженную активность, несмотря на самое высокое содержание каталитически активной фазы. Аналогичная закономерность была обнаружена ранее для сверхсшитого ПС: при одинаковой степени сшивки полимерной матрицы активность катализатора резко падала с увеличением содержания металла от 1 до 4.88 мас. % [31].

Уменьшенное вымывание палладия связано с обратимым закреплением палладия на развитой внутренней поверхности ПФ-матрицы, что коррелируется с данными катализа. Полученные гетерогенные катализаторы показывают селективность до 96% при конверсии ДГЛ 96% (табл. 3). Необходимо отметить, что промышленный катализатор Линдлара (0.5 мас. % Pd/CaCO₃, модифицированный ацетатом свинца и хинолином) обеспечивает селективность 95% при конверсии ДГЛ 100%, однако необходимость использования модификаторов ухудшает качество целевого продукта [22]. Исследованный ранее катализатор Pd-СПС (наночастицы палладия, введенные в матрицу сверхсшитого ПС) проявлял селективность до 99% при конверсии ДГЛ 100% [31], но по сравнению с катализаторами на основе ПФ характеризовался более низкой термостабильностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fendler J.H. Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications // New York: Wiley-VCH, 1998.
2. Tsvetkova I., Sulman E., Matveeva V., Doluda V., Nikoshvili L., Bronstein L., Valetsky P. // Topics Catal. 2006. V. 39. P. 187.
3. Mueller C., Nijkamp M., Vogt D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. V. 20. P. 4011.
4. Bronstein L.M. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / Ed. by H.S. Nalwa. Stevenson Ranch. 2004. V. 7. P. 193.
5. Chen C., Serizawa T., Akashi M. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 2232.
6. Nakao Y., Kaeriyama K. // Colloid Interface Sci. 1986. V. 110. P. 82.
7. Liz-Marzan L., Lado-Tourino I. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 3585.
8. Yeung L., Crooks R. // Nano Lett. 2001. V. 1. P. 14.
9. Fahmi A., D'Aléo A., Williams R., Cola L., Gindy N., Vögtle F. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 7831.
10. Worden J., Dai Q., Huo Q. // Chem. Commun. 2006. P. 1536.
11. Toshima N., Harada M., Yonezawa T., Kushihashi K., Asakura K. // Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 7448.
12. Bradley J., Hill E., Behal S., Klein C. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1234.
13. Pathak S., Greci M., Kwong R., Mercado K., Prakash S., Olah G., Thompson M. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 1985.
14. Biffis A., Minati L. // J. Catal. 2005. V. 236. P. 405.
15. Svergun D., Shtykova E., Dembo A., Bronstein L., Platonova O., Yakunin A., Valetsky P., Khokhlov A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1109.
16. Jiang X., Xiong D., An Y., Zheng P., Zhang W., Shi L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. P. 2812.
17. Pol V., Grisar H., Gedanken A. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 3635.
18. Cen L., Neoh K., Kang E.-T. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 1656.
19. Ou J., Chang C., Sung Y., Ou K. L., Tseng C.C., Ling H.W., Ger M.D. // Colloids Surf. A. 2007. V. 305. P. 36.
20. Zhong L.-S., Hu J.-S., Cui Z.-M., Wan L.-J., Song W.-G. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4557.
21. Mohammed H., Shipp D. // Macromol. Rapid Commun. 2006. V. 27. P. 1774.
22. Semagina N., Bykov A., Sulman E., Matveeva V., Sidorov S., Dubrovina L., Valetsky P., Kiselyova O., Khokhlov A., Stein B., Bronstein L. // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 208. P. 273.
23. Beletskaya I., Kashin A., Khotina I., Khokhlov A. // Synlett. 2008. V. 10. P. 1548.
24. Dokoutchaev A., James J., Koene S., Pathak S., Prakash G., Thompson M. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 2389.
25. Chen C.-W., Serizawa T., Akashi M. // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 1381.
26. Zhang J., Xu S., Kumacheva E. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 7908.
27. Besson M., Gallezot P. // Catal. Today. 2003. V. 81. P. 547.
28. Papp A., Miklós K., Forgo P., Molnár Á. // J. Mol. Catal. A. 2005. V. 229. P. 107.
29. Groeschel L. // Industr. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 9064.
30. Pachon L., Rothenberg G. // Appl. Organomet. Chem. 2008. V. 22. P. 288.
31. Nikoshvili L., Sulman E., Demidenko G., Matveeva V., Sulman M., Bronstein L., Valetskiy P., Tsvetkova I. // Catal. Org. Reactions / Ed. by Stephen R. Schmidt. CRC Press, 2007. P. 177.
32. Bronstein L., Matveeva V., Sulman M., Lakina N., Doluda V., Valetsky P. // Nanocatalysis. 2006. P. 51.
33. Bronstein L., Sidorov S., Valetsky P. // Russian Chem. Rev. 2004. V. 73. P. 501.
34. Bronstein L., Goerigk G., Kostylev M., Pink M., Khotina I., Valetsky P., Matveeva V., Sulman E., Sulman M., Bykov A., Lakina N., Spontak R. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 18234.
35. Bronstein L., Matveeva V., Sulman E. // Nanoparticulate Catalysts Based on Nanostructured Polymers. Nanoparticles and Catalysis. / Ed. by D. Astruc, Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 93.
36. Теляков М. // Успехи химии. 1979. Т. 2. С. 344.
37. Wagner C., Naumkin A., Kraut-Vass A. // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20. Version 3.4 (Web Version). 2004.
38. Ruzicka L. // Helv. Chim. Acta. 1938. V. 21. P. 364.
39. Mayer H. // Helv. Chim. Acta. 1963. V. 46. P. 963.

УДК 541.64:542.942

ЭФФЕКТ АНОМАЛЬНОЙ ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2010 г. А. М. Каплан, Н. И. Чекунаев

Учреждение Российской академии наук

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 25.12.2008 г.

Принята в печать 04.04.2009 г.

Твердофазная полимеризация рассматривается как процесс, развивающийся только на “живых” активных центрах, и описывается кинетической схемой, учитывающей наличие в твердых мономерах подвижных точечных дефектов, характеризующихся разной энергией активации диффузии. Развитые в работе представления позволили впервые дать физически обоснованное объяснение эффекта аномальной временной логарифмической зависимости выхода твердофазной полимеризации при больших временах осуществления процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Систематические исследования полимеризации в твердой фазе стали проводиться лишь с конца 50-х годов XX века. Основным стимулом для таких исследований была надежда получить стереорегулярный полимер из мономера, находящегося в кристаллическом состоянии. Однако в большинстве проведенных работ подтвердить ожидаемый эффект не удалось. Кроме того, результаты изучения кинетики этого процесса не укладывались в рамки классических представлений о кинетике цепных процессов.

Для объяснения имеющихся к тому времени (зачастую противоречивых) данных было предложено считать, что элементарная стадия роста полимерных цепей в твердой фазе протекает с максимальной скоростью в наиболее организованных системах, а имеющиеся в них дефекты способствуют обрыву полимерных цепей [1–3]. Следует отметить, что указанные представления не смогли помочь объяснить целый ряд полученных позже результатов, в частности, явление “застывания” и “оживания” полимерных цепей в твердой фазе [4–11] и эффект логарифмической временной зависимости выхода твердофазной полимеризации при низких конверсиях [12].

Нетривиальный эффект логарифмической временной зависимости выхода твердофазной полимеризации при малых конверсиях ($q < 3\%$) был обнаружен нами ранее при исследовании инициированной ударно-волновым воздействием полимеризации кристаллического акриламида в работе [12] (рис. 1). Образцы акриламида в этом случае были подвергнуты сжатию при 77 К мно-

гократными ударными волнами до давления 15 ГПа по методике, разработанной Г.А. Ададуровым [13]. Ее применение позволило, как показано в работе [14], предотвратить и деструкцию, и сшивание мономера непосредственно в момент воздействия на него ударными волнами с указанными выше параметрами, а также при инициированной ударными волнами постполимеризации при 293 К. Отметим, что в таких условиях при слабо изменяющейся в ходе процесса концентрации активных центров следовало бы ожидать не логарифмическую, а линейную временную зависимость выхода полимера.

Протекание инициированной ударными волнами постполимеризации акриламида при 293 К, равно как и протекание радиационно-инициированной постполимеризации акриламида при $T > 293$ К, осуществляется, как было установлено в работах [10, 14], по одному и тому же радикальному механизму. Таким образом, есть основание

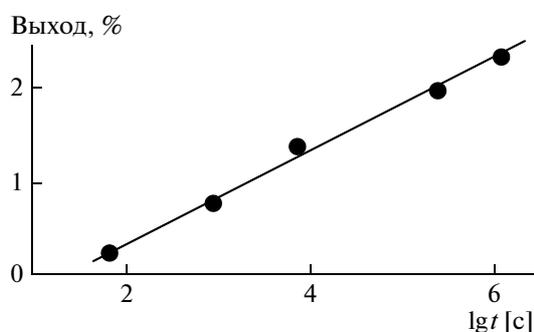


Рис. 1. Изменение выхода полимера в ударно-сжатом акриламиде в зависимости от времени выдерживания образцов при 293 К.

E-mail: amkaplan@mail.ru (Каплан Анатолий Моисеевич).

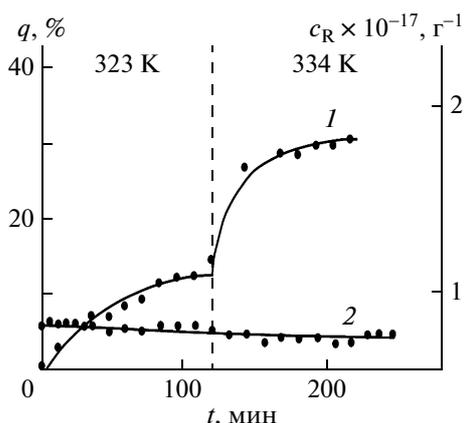


Рис. 2. Временные зависимости выхода полимера q (1) и концентрации c_R радикалов (2) в γ -облученном акриламиде.

использовать результаты исследования радиационно-иницированной постполимеризации акриламида как полезное дополнение при интерпретации данных постполимеризации этого мономера, инициированной ударными волнами.

В работе [6] было показано, что за время t_0 протекания начальной стадии твердофазной постполимеризации акриламида ~ 70 мин при 314–326 К наблюдается уменьшение исходной концентрации радикалов $c_R(0)$ в образцах акриламида, инициированных γ -облучением мономера при 77 К, в 2.15 раза. Полученный результат и слабая температурная зависимость времени t_0 являются следствием неравномерного первоначального распределения созданных радиацией радикалов в мономере и так называемого эффекта “полихронности” диффузионно-контролируемого процесса гибели радикалов в твердых телах [15]. Однако при последующем выдерживании образцов при указанных температурах концентрация радикалов $c_R(t)$ уменьшается незначительно (рис. 2), что позволяет говорить о том, что на этой стадии механизм процесса близок к безобрывному. Учитывая слабую температурную зависимость значения t_0 и отмеченное выше сходство механизма радикальной постполимеризации акриламида при различных способах инициирования, можно считать, что по прошествии времени t_0 в инициированном ударными волнами акриламиде при 293 К изменение концентрации радикалов также будет незначительным.

Следует отметить, что, согласно данным работы [6], выход полимера q на начальной стадии постполимеризации акриламида (в течение ~ 70 мин) при 317 К не превышает $\sim 14\%$, что составляет примерно одну треть от полного выхода полимера ($\sim 44\%$), получающегося при выдерживании образцов сначала при 317 К, а затем при 323 и 344 К (рис. 2). Подчеркнем, что рис. 2 де-

монстрирует проявление еще одного нетривиального эффекта твердофазной полимеризации — явления “застывания” практически безобрывной полимеризации в изотермических условиях (при 323 К) и “оживания” полимеризации при повышении температуры образца до 334 К. Механизм этого явления рассмотрен в работе [16].

Таким образом, в упомянутых выше работах было показано, что при практически постоянной концентрации активных центров твердофазной постполимеризации акриламида при 323–344 К зависимость выхода полимера q от времени описывается аномальной логарифмической зависимостью. Объяснить отмеченную аномалию удалось лишь с помощью развитых в данной работе представлений, рассмотренных ниже.

В настоящей работе разработана новая концепция механизма твердофазной полимеризации, согласно которой структурные дефекты матрицы (вакансии, поливакансии, дислокации, трещины) выполняют активизирующую роль этого процесса, являясь носителями избыточного свободного объема. Встречаясь с ориентационно неподвижной парой частиц реагентов (активных центров и молекул мономера) в идеально организованной кристаллической структуре, подвижные дефекты доставляют к ней избыточный свободный объем, что позволяет частицам реагентов развернуться и образовать благоприятную для их химического взаимодействия взаимную ориентацию.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Крайне низкая трансляционная и ориентационная подвижность традиционных активных центров полимеризации (радикалов и ионов) в твердой фазе при пониженных температурах позволяет, (в отличие от жидкой фазы), разделить по времени стадии инициирования и роста полимерных цепей и тем самым упростить исследование процесса.

Радиационное инициирование твердофазной полимеризации осуществляется обычно при 77 К, при которой за редким исключением [17] отсутствуют и рост, и обрыв полимерных цепей в исследуемом мономере. Инициированную таким образом твердофазную постполимеризацию наблюдают при последующем разогреве мономера до $T > 77$ К. При этом, как было показано выше, существуют две стадии полимеризации.

Начальная стадия — это нестационарный процесс, сопровождающийся гибелью части активных центров. На второй стадии твердофазной постполимеризации, протекающей практически при постоянной концентрации активных центров, образуется основная часть полимера. Скорость полимеризации на данной стадии пропорциональна эффективной константе скорости роста полимерных цепей k_p . Следовательно, нетривиальные особенности изменения со временем скорости безоб-

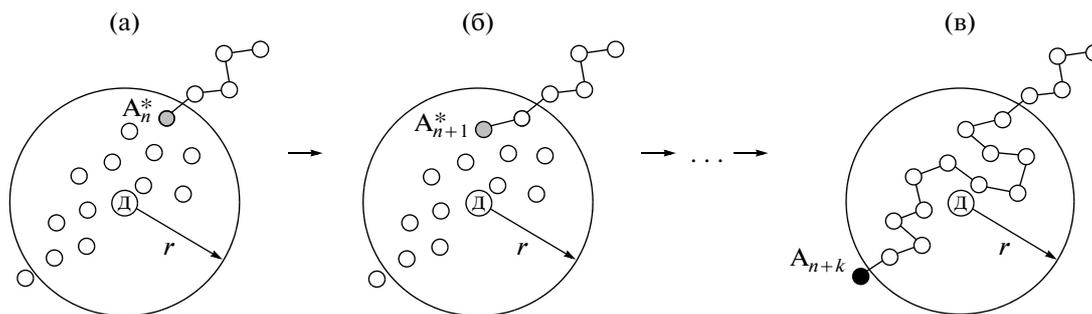


Рис. 3. Модель “живых” активных центров в твердой фазе. Светлые кружки – молекулы мономера, заштрихованные кружки – “живые” активные центры, темный кружок – “застывший” активный центр.

рывной твердофазной полимеризации следует связывать с особенностями элементарной стадии роста полимерных цепей в твердой фазе.

Модель “живых” активных центров в твердой фазе

Отметим, что для осуществления элементарного акта роста полимерных цепей в твердом мономере, имеющем наиболее организованную упорядоченную структуру бездефектного идеального кристалла, одного лишь присутствия в мономере традиционных активных центров оказывается недостаточным. Действительно, согласно классическим представлениям химической кинетики, одним из неперемняемых условий осуществления химического взаимодействия контактирующих реагентов является их определенная взаимная ориентация. Низкая ориентационная подвижность микрочастиц в твердой фазе обуславливает отсутствие химического взаимодействия частиц реагентов, даже находящихся в течение длительного времени в контакте друг с другом. Такой эффект является следствием неприемлемой для химического взаимодействия исходной взаимной ориентации указанных частиц и невозможности исправить ситуацию при недостаточном свободном пространстве вблизи них.

Однако необходимо иметь в виду, что имеющиеся в достаточном количестве в реальных твердых телах подвижные структурные дефекты (например, вакансии, поливакансии, дислокации, трещины и т.д.) при сближении с ориентационно неподвижной парой частиц реагентов доставляют к этой паре избыточный свободный объем и, таким образом, снимают стерическую преграду для их взаимодействия. Следовательно, реальным (“живым”) активным центром A^* твердофазной полимеризации надлежит считать своеобразный комплекс традиционного активного центра с носителем избыточного свободного объема – структурным дефектом Д (рис. 3).

Рисунок 3 демонстрирует три характерных этапа роста полимерных цепей вблизи точечного

дефекта Д. Вначале расстояние между концевым активным центром и одним из подвижных дефектов Д меньше радиуса r зоны разрыхления вокруг дефектов ($r = m\lambda$, где λ – межмолекулярное расстояние, $m \leq 3$, рис. 3а). Затем (рис. 3б) в “разрыхленной” области матрицы с радиусом r происходит последовательное присоединение к активному центру очередного мономерного звена с перемещением “живого” активного центра до тех пор, пока расстояние между концевым радикалом и дефектом Д не превысит значения r (рис. 3в). При этом активный центр A_{n+k} становится ориентационно неподвижным (“застывшим”), и полимеризация с его участием прекращается. Отметим, что для наглядности показаны только те молекулы мономера, которые в ходе полимеризации связываются в полимерную молекулу (рис. 3в). Константу скорости роста полимерной цепи на “застывшем” центре можно считать равной нулю. В то же время находящиеся в зоне “разрыхления” твердой матрицы “живые” активные центры A^* могут разворачиваться, что обуславливает возможность взаимодействия таких центров с окружающими молекулами мономера с нормальной константой скорости роста полимерной цепи k_p .

Кинетическая схема полимеризации в микронеоднородных твердых мономерах

Согласно предложенной модели, в процессе твердофазной полимеризации участвуют не все имеющиеся в мономере активные центры, а лишь “живые” в определенный момент времени t центры A^* . Скорость этого процесса равна

$$-\frac{dc_M(t)}{dt} = k_p^{A^*} c_{A^*}(t) c_M(t), \quad (1)$$

где $k_p^{A^*} = k_0^{A^*} \exp(-E_p/RT)$ – константа скорости элементарной стадии роста полимерных цепей на “живых” активных центрах, $c_{A^*}(t)$ и $c_M(t)$ – текущие концентрации “живых” активных центров и мономера.

При условии хаотического начального распределения в твердых мономерах традиционных ак-

тивных центров и дефектов, образовавшихся при приготовлении образцов с использованием радиационного облучения, но без их температурного отжига, начальная концентрация в исследуемых образцах такова:

$$c_{A^*}(t=0) = c_A(0)c_D(0)V_0 \quad (2)$$

Здесь $c_A(0)$ и $c_D(0)$ – начальные концентрации традиционных активных центров и точечных дефектов типа вакансий, $V_0 = 4\pi(m\lambda)^3/3$ – объем области, внутри которой традиционные активные центры способны к развороту и, следовательно, к взаимодействию с ближайшими молекулами мономера; $\lambda \approx 5 \text{ \AA}$ – межмолекулярное расстояние в мономере; число m – не более трех.

Для расчета кинетики полимеризации в реальных микронеоднородных твердых мономерах уравнения (1) и (2) следует дополнить следующими уравнениями:

$$f(E_i, t=0) = B \exp[-(E_i + E_{\text{мин}})/\Delta] \quad (3)$$

$$dc_D^i(E_i, t=0) = c_D(0)f(E_i, t=0)dE \quad (4)$$

$$\frac{dc_D^i(E_i, t)}{dt} = -\frac{k_i}{1 + \beta_1} c_D^i(E_i, t) \sum_i c_D^i(E_i, t) \quad (5)$$

$$\frac{dc_{A^*}^i(E_i, t)}{dt} = \frac{k_i^+}{1 + \beta_2} c_A(0)c_D^i(E_i, t) - k_i c_{A^*}^i(E_i, t) \quad (6)$$

$$c_{A^*}(t) = \sum_i c_{A^*}^i(E_i, t) \quad (7)$$

В уравнении (3) использовали экспоненциальный характер исходной функции распределения структурных дефектов в мономере $f(E_i, t=0)$ по их подвижности со значением параметра $\Delta > 200$ кДж/моль, при котором парциальные концентрации структурных дефектов $c_D^i(E_i, t=0)$, характеризующихся различными энергиями активации диффузии E_i (от $E_{\text{мин}}$ до $E_{\text{макс}}$), примерно равны [15, 17, 18]; предэкспоненты коэффициентов диффузии всех дефектов считали одинаковыми. При известных значениях параметров функции $f(E_i, t=0)$ с помощью уравнения (4) можно рассчитать доли $c_D^i(E_i, t=0)/c_D(0)$ дефектов с разной энергией активации диффузии E_i . Для компьютерного расчета диапазон энергий от $E_{\text{мин}}$ до $E_{\text{макс}}$ разбивается на интервалы $\Delta E = (E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}})/n$, где n – число энергетических интервалов, для каждого из которых определяли концентрацию $c_D^i(E_i, t)$ группы дефектов с энергией активации диффузии E_i .

Систему уравнений (1)–(7) решали с помощью компьютерной программы, составленной с использованием математического пакета Mathcad.

По уравнению (5) рассчитывали кинетику гибели дефектов с энергией активации E_i при их столкновении с оставшимися к моменту времени t в исследуемом мономере дефектами, concentra-

ция которых равна $c_D(t) = \sum_i c_D^i(E_i, t)$. Константу скорости этого лимитированного диффузией процесса принимали равной $k_i = 4\pi\lambda D_0 \exp(-E_i/RT)$, где D_0 и E_i – предэкспонент и энергия активации диффузии группы дефектов с концентрацией $c_D^i(E_i, t)$. Отметим, что в общем случае константа скорости взаимодействия дефектов в твердых телах равна $k_{i,j} = 4\pi\lambda(D_i + D_{i+j})$, но для кристаллического акрилонитрила можно использовать приближенное равенство $k_{i,j} = 4\pi\lambda(D_i + D_{i+j}) \cong k_i = 4\pi\lambda D_0 \exp(-E_i/RT)$ в силу того, что в этом объекте $D_{i+j}/D_i < 0.2$ при $n = 15, j \geq 2$ и $E_{\text{макс}} - E_{\text{мин}} = 32.5$ кДж/моль [18]. Коэффициент β_1 учитывает вероятность того, что столкнувшиеся дефекты либо слипаются, либо разбегаются.

Уравнение (6) описывает эволюцию концентрации $c_{A^*}^i(E_i, t)$ некоторой части “живых” активных центров, в образовании которой принимала участие группа дефектов со средней энергией активации диффузии E_i . В этом уравнении константа скорости образования A_i^* определяется выражением $k_i^+ = 4\pi(m + 0.5)\lambda D_0 \exp(-E_i/RT)$; коэффициент β_2 учитывает рассеяние дефектов от условной границы области, внутри которой традиционные активные центры могут взаимодействовать с соседней молекулой мономера с константой скорости роста полимерной цепи $k_p^{A^*} = k_0^{A^*} \exp(-E_p/RT)$.

Нетрудно показать, что, согласно уравнению (6), в любой момент времени t одни “живые” активные центры погибают, а другие рождаются из пассивных активных центров. Таким образом, при достаточном времени полимеризации все активные центры могут неоднократно побывать определенное время в состоянии “живых” активных центров.

В слагаемом уравнения (6), описывающем гибель “живых” активных центров, $k_i c_{A^*}^i(t)$ учитывали две возможности. Первая осуществляется в результате диффузионного перемещения подвижного дефекта с энергией активации E_i с удалением его от активного центра на расстояние $r > m\lambda$. Константа скорости гибели “живых” центров по этому механизму равна $k_i^{\text{диф}} = D_0 \exp(-E_i/RT)(am\lambda)^{-2}$. Можно показать, что точно рассчитанное численное значение коэффициента a близко к $\sqrt{2}$. Вторая возможность гибели “живого” активного центра реализуется в результате химической эстафеты – перемещения A^* с удалением его от мало подвижного дефекта при последовательном присоединении к A^* молекул мономера на расстояние $r > m\lambda$. Константа скорости этого процесса $k_i^{\text{хим}} = k_0 \exp(-E_p/RT)c_M(t)(am\lambda/\lambda_0)^{-2}$, где $\lambda_0 \approx 1.5 \text{ \AA}$ – длина одинарной связи C–C в полимерах.

Таким образом, значение константы скорости гибели A_i^* в уравнении (6) равно:

$$k_i = k_i^{\text{хим}}(E_p, T) + k_i^{\text{диф}}(E_i, T) \quad (8)$$

*Компьютерный расчет кинетики
твердофазной полимеризации
в дефектной кристаллической структуре*

Для расчета кинетики твердофазной полимеризации с помощью системы уравнений (1)–(8) необходимо знание следующих параметров процесса: начальных концентраций традиционных активных центров $c_A(0)$ и подвижных дефектов $c_D(0)$; константы скорости роста полимерных цепей на “живых” активных центрах $k_p^{A^*} = k_0^{A^*} \exp(-E_p/RT)$; размера зоны разрыхления матрицы вокруг дефекта r ; значений энергий активации диффузии дефектов (от $E_{\text{мин}}$ до $E_{\text{макс}}$); коэффициентов рассеяния дефектов β_1 и β_2 .

В данной работе расчет кинетики твердофазной полимеризации был выполнен для детально исследованного ранее экспериментально процесса полимеризации кристаллического акрилонитрила с использованием данных, полученных в работах [10–12, 18–20]: начальная концентрация традиционных активных центров (ионов) $c_A(0) = 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация в радиационно-облученных дозой 5 Мрад твердых виниловых мономерах и полимерах точечных дефектов типа вакансий $c_D(0) = (2–10) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; предэкспонент коэффициентов диффузии избыточных дефектов в кристаллическом акрилонитриле выбрали равным $D_0 = 3 \times 10^{-1} \text{ см}^2/\text{с}$. Отметим, что величина $c_D(0)$ существенно превышает значение равновесной концентрации величин $c_D^{\text{равн}} = N \exp(-E_i/RT) < 10^{10} \text{ см}^{-3}$ в кристаллическом акрилонитриле при исследованных температурах (120–160 К), оценка $c_D^{\text{равн}}$ следует из легко рассчитываемого значения концентрации узлов кристаллической решетки в акрилонитриле $N = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и из известных данных об энергиях активации диффузии монаорадикалов и вакансий E_i (от 32.5 кДж/моль до 65 кДж/моль) в кристаллическом акрилонитриле [18]. Сопоставление приведенных выше значений $c_D(0)$ и $c_D^{\text{равн}}$ является обоснованием использования уравнения (5) для описания гибели избыточных дефектов в мономере.

Полагая, что в полимеризации одновременно участвуют все имеющиеся в мономере активные центры, в работе [10, 11] были определены значения константы скорости роста полимерных цепей в кристаллическом акрилонитриле в интервале 120–160 К: $k_p^A = k_0^A \exp(-E_p/RT)$, где $k_0^A = 2.1 \times 10^5 \text{ л/моль с}$ и $E_p = 21 \text{ кДж/моль}$. Однако, принимая во внимание то, что рост полимерных це-

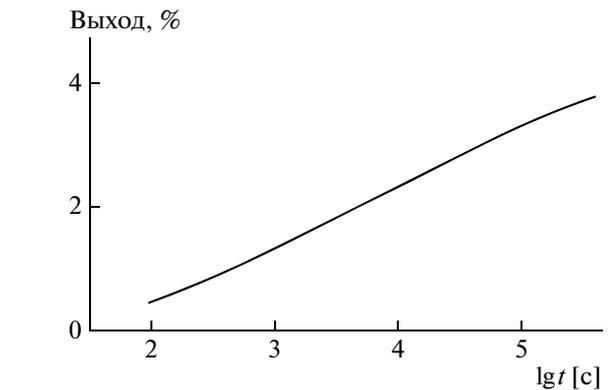


Рис. 4. Рассчитанная кривая временной логарифмической зависимости выхода полимера при длительном выдерживании γ -облученного акрилонитрила при 156 К.

пей в твердой фазе идет только на “живых” активных центрах, концентрация которых на несколько порядков ниже концентрации традиционных активных центров, чтобы найти константу скорости роста полимерных цепей на “живых” активных центрах, следует увеличить значение k_0^A в k раз, где $k = c_A(t)/c_{A^*}(t)$. Таким образом, истинное значение константы скорости роста цепей при ионной полимеризации при 120–160 К в кристаллическом акрилонитриле определяется выражением $k_p^{A^*} = k_0^{A^*} \exp(-E_p/RT)$, где $k_0^{A^*} = 3.6 \times 10^8 \text{ л/моль с}$ и $E_p = 21 \text{ кДж/моль}$.

В проведенных расчетах использовали физически разумное значение размера зоны разрыхления вокруг точечного дефекта типа вакансии ($r = 3\lambda$). Коэффициент β_2 , учитывающий рассеяние дефектов от условной границы области, внутри которой традиционные активные центры могут взаимодействовать с соседней молекулой мономера с константой скорости роста полимерной цепи $k_p^{A^*} = k_0^{A^*} \exp(-E_p/RT)$, может быть легко рассчитан ($\beta_2 = 1.35$). Коэффициент рассеяния дефектов при их столкновении друг с другом β_1 нам неизвестен и был выбран равным $\beta_1 = 6$ из соображения наилучшего согласия экспериментальных данных с результатами теоретического расчета кинетики твердофазной полимеризации акрилонитрила.

Отметим, что, согласно уравнению (6), в зависимости от соотношения констант гибели “живых” активных центров $k_i^{\text{хим}}(E_p, T)$ и $k_i^{\text{диф}}(E_i, T)$ при твердофазной полимеризации могут реализоваться два предельных случая. В первом при $k_i^{\text{хим}}(E_p, T) \ll k_i^{\text{диф}}(E_i, T)$ скорость процесса определяется в основном “живыми” центрами, образованными наиболее высокоподвижными дефектами, и ее значение пропорционально величине константы скорости роста полимерных цепей на

“живых” активных центрах k_p^{A*} . Такая ситуация реализуется в начальной стадии твердофазной полимеризации акрилонитрила при постоянной температуре (например, при 156 К) и не слишком медленном разогреве предварительно γ -облученных образцов акрилонитрила. Это нетрудно показать расчетным путем с учетом приведенных выше параметров твердофазной полимеризации акрилонитрила.

В более интересном для решения задачи настоящего исследования втором предельном случае (при $k_t^{хим} \gg k_t^{диф}$) парциальные концентрации “живых” активных центров достаточно быстро (за доли секунды) достигают значений $c_A^i(E_p, t) \sim k_t^+/k_p^{A*}$. Скорость твердофазной полимеризации $-dc_M(t)/dt$ будет пропорциональна сумме $\sum_i C_{д}^i(E_p, t)$. Тогда скорость полимеризации не зависит от химической константы скорости роста цепей k_p^{A*} и определяется скоростью диффузии дефектов. Такой предельный случай реализуется на более глубокой диффузионно-контролируемой стадии твердофазной постполимеризации, которая осуществляется после гибели (в результате коагуляции) наиболее подвижных дефектов (см. уравнение (5)), что и обеспечивает выполнение на более глубоких стадиях полимеризации неравенства $k_t^{хим} \gg k_t^{диф}$.

Этот вариант гибели “живых” активных центров позволяет объяснить возможность протекания твердофазной полимеризации в диффузионно-контролируемом режиме даже при малом выходе полимеризации [10, 21], когда, безусловно, отсутствует необходимость сближения реагентов, поскольку активные центры полимеризации и так окружены со всех сторон молекулами мономера.

Таким образом, проведенный в настоящей работе компьютерный расчет показал, что при достаточно длительном осуществлении безобрывного процесса радиационно-инициированной постполимеризации кристаллического акрилонитрила должна наблюдаться временная логарифмическая зависимость выхода полимера (рис. 4).

Отметим, что развитые в данной работе представления могут быть успешно применены для объяснения и других нетривиальных кинетических эффектов твердофазной полимеризации: явления “застывания” безобрывной полимеризации при постоянной температуре и “оживания” такого процесса при повышении температуры образцов [4–11, 16]; осуществления эффективной (доступной для наблюдения) радикальной твердофазной полимеризации в конкретных мономерах при более высокой по сравнению с ионной полимеризацией температуре [8]; возможности проведения твердофазной полимеризации в режиме диффузионно-контролируемого процесса

при малых конверсиях, когда не требуется сближения реагентов, поскольку в этих условиях активные центры полимеризации окружены со всех сторон молекулами мономера [10, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobue H., Tabata Y., Hiraoka M., Oshima K.* // J. Polym. Sci. C. 1963. № 4. С. 943.
2. *Семенов Н.Н.* // Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 3.
3. *Берлин Ал.Ал.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 1029.
4. *Каплан А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 639.
5. *Kaplan A.M., Mikhajlov A.I., Kiryouchin D.P., Barkalov I.M., Goldansky V.I.* // Proc. III Tihany Symp. on Radiation Chemistry. Budapest, 1971. P. 485.
6. *Chachaty C., Forchioni A.* // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 7. P. 1905.
7. *Герасимов Г.Н., Беспяткина Т.А., Сабирова Т.М., Абкин А.Д.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 628.
8. *Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 3. С. 632.
9. *Мигунова И.И., Каплан А.М., Михайлов А.И., Иванов В.С., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 977.
10. *Каплан А.М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976.
11. *Каплан А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 6. С. 138.
12. *Ададуров Г.А., Густов В.В., Каплан А.М., Косыгин М.Ю., Ямпольский П.А.* // Физика горения и взрыва. 1972. Т. 8. № 4. С. 566.
13. *Ададуров Г.А., Густов В.В., Ямпольский П.А.* // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7. № 2. С. 284.
14. *Густов В. В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1976.
15. *Эммануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
16. *Каплан А.М., Чекунаев Н.И.* // Докл. РАН. 2009. Т. 425. № 2. С. 192.
17. *Гольданский В.И., Баркалов И.М., Каплан А.М., Кирюхин Д.П., Абкин А.Д., Брук М.А., Герасимов Г.Н., Финкельштейн Е.И., Муровцев В.И.* // Открытие № 188 “Явление существования низкотемпературного предела скорости химических реакций” // Б.И. 1978. № 6. С. 3.
18. *Михайлов А.И., Большаков А.И., Лебедев Я.С., Гольданский В.И.* // Физика твердого тела. 1972. Т. 14. С. 1172.
19. *Вайсберг С.Э.* // Радиационная химия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. М.: Наука, 1973. С. 376.
20. *Белащенко Д.К., Жуховицкий А.А.* // Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1960. Т. 1. С. 621.
21. *Георгиев Г.С., Каплан А.М., Зубов В.П., Голубев В.Б., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 177.

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2010, том 52, № 2, с. 195–199

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:535.5:532.73

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛ-4-СУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ БОЛЬШИХ ИОННЫХ СИЛАХ

© 2010 г. Г. М. Павлов*, **, Г. Ф. Колбина**, И. И. Гаврилова**, Е. Ф. Панарин**

* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

Поступила в редакцию 25.03.2009 г.

Принята в печать 02.06.2009 г.

Изучено двойное лучепреломление в потоке макромолекул полистирол-4-сульфонат натрия в водных растворах при разной ионной силе в зависимости от концентрации NaCl для образцов с различной ММ. Обнаружено, что знак двойного лучепреломления меняется с отрицательного на положительный при возрастании ионной силы раствора. Использование теории макроформы в эффекте Максвелла позволяет определить значение собственной оптической анизотропии повторяющегося звена полистирол-4-сульфоната натрия ($(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -17 \times 10^{-25} \text{ см}^3$), которая практически совпадает с аналогичной величиной для атактического полистирола и поли- α -метилстирола.

Макромолекулы сильных полиэлектролитов при изменении ионной силы раствора меняют свою конформацию от жесткого стержня до клубка, приближаясь затем к глобулярной конформации, тем самым реализуя весь возможный спектр конформаций линейных полимеров. Одним из представителей данного класса полиэлектролитов является полистирол-4-сульфонат натрия (ПСС-Na). В работе [1] было показано, что растворы ПСС-Na в 4.17 М NaCl имеют очень малые значения характеристической вязкости $[\eta]$, приближающиеся к таковым для глобулярных белков. Однако при этом сохраняется зависимость $[\eta]$ от молекулярной массы M с показателем степени $b_{\eta} \cong 0.5$ ($[\eta] = K_{\eta} M^{b_{\eta}}$) [1–4] в отличие от глобулярных белков, для которых $b_{\eta} \approx 0$. Такое поведение молекул ПСС-Na свидетельствует о сохранении асимметрии клубков в 4.17 М NaCl, что должно также проявляться в явлении ДЛП в потоке растворов. Следует отметить, что ДЛП рас-

творов некоторых полиэлектролитов в области малых ионных сил изучалось ранее [5–8].

В настоящей работе исследовали ДЛП в потоке растворов образцов ПСС-Na при разной ионной силе, которую варьировали изменяя концентрацию NaCl. Молекулярные характеристики образцов ПСС-Na были получены ранее при их исследовании методами молекулярной гидродинамики [1, 9]. Динамическое ДЛП Δn растворов ПСС-Na определяли методом визуальной регистрации [10] в динамооптиметре с внутренним ротором с рабочей длиной 4 см по ходу луча, с зазором между ротором и статором $\Delta R = 0.0315$ см, что позволяет проводить измерения зависимости $\Delta n = f(g)$ (g – скорость сдвига) до значений $g = 6000 \text{ с}^{-1}$ в режиме ламинарного потока при 21°C.

В растворах ПСС-Na в 0.2 М NaCl наблюдали отрицательное ДЛП, тогда как в растворах при ионной силе ≥ 2 М NaCl двойное лучепреломление было положительным (рис. 1, таблица). ДЛП изучали в интервале концентраций $0.1 < c \times 10^2 \text{ г/см}^3 < 0.9$ для растворов в 0.2 М NaCl и

E-mail: Georges.Pavlov@mail.ru (Павлов Георгий Михайлович).

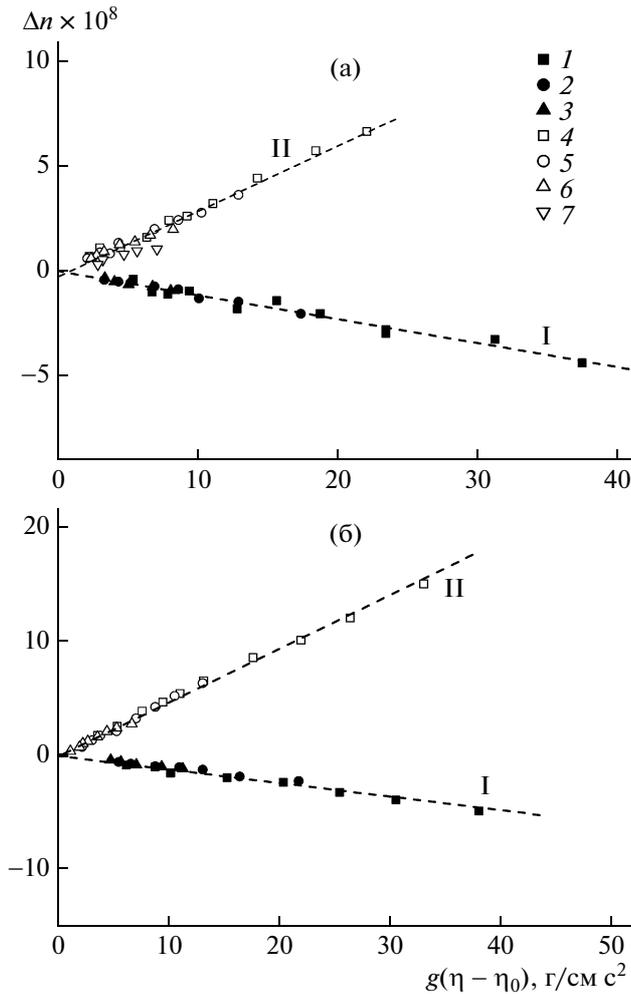


Рис. 1. Зависимости ДЛП Δn от напряжения сдвига $g(\eta - \eta_0)$ в растворах 0.2 (I) и 4.17 М NaCl (II) для образцов 2 (а) и 3 (б). а: $c \times 10^2 = 0.79$ (1), 0.47 (2), 0.21 (3), 2.80 (4), 1.51 (5), 1.06 (6) и 0.54 г/см³ (7); б: $c \times 10^2 = 0.88$ (1), 0.44 (2), 0.24 (3), 3.08 (4), 1.74 (5) и 1.09 г/см³ (6).

$1.5 < c \times 10^2 < 3.3$ для 4.17 М NaCl. При этом увеличение ионной силы раствора, обусловленное диссоциацией макромолекул, незначительно, и им можно пренебречь. ДЛП $[n]/[\eta]$ рассчитывали из отношений характеристических значений ДЛП $[n] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\Delta n / g \eta_0 c)$ и вязкости $[\eta]$, а также по Петерлину [10, 11] из соотношения $[n]/[\eta] = \lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} \Delta n / g(\eta - \eta_0)$. Величины $[n]/[\eta]$ и $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ в пределах погрешности эксперимента (7–10%) совпадали друг с другом. В таблице представлены их средние значения. Характеристические вязкости ($[\eta]$) определяли обычным способом на вискозиметре Оствальда. Инкременты показателя преломления $\Delta n / \Delta c$ были найдены ранее из результатов диффузионных

экспериментов [1, 9], они оказались равными 0.141 см³/г в 0.2 М NaCl и 0.114 см³/г в 4.17 М NaCl.

ДЛП в потоке известно как чувствительный метод изучения оптических, конформационных и гидродинамических свойств макромолекул [10, 12, 13]. В общем случае величина ДЛП есть результат сложения эффекта, вызванного собственной оптической анизотропией цепи, и эффектов формы, возникающих в растворителях с отличающимся от полимера показателем преломления. Для линейных цепей достаточно больших ММ, когда число статистических сегментов в макромолекулах больше ≈ 15 [12], общее выражение для величины приведенного ДЛП $[n]/[\eta]$ в случае $\Delta n / \Delta c \neq 0$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} & \{45kTn_s/4\pi(n_s^2 + 2)^2\} [n]/[\eta] = \\ & = (\alpha_1 - \alpha_2)_0 + (\Delta n / \Delta c)^2 M_s / 2\pi v N_A + \\ & + [2.60\Phi(\Delta n / \Delta c)^2 / \pi^2 N_A^2] (M / [\eta]), \end{aligned} \quad (1)$$

где $[n] = \lim_{g, c \rightarrow 0} (\Delta n / g \eta_0 c)$, η_0 – динамическая вязкость растворителя, c – концентрация раствора полимера, $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ – анизотропия собственной оптической поляризуемости статистического сегмента, M_s – его молекулярная масса, Φ – вязкостный гидродинамический параметр Флори, n_s – показатель преломления растворителя, v – парциальный удельный объем полимера, k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, К.

Первое слагаемое в формуле (1) определяет вклад в ДЛП, вносимый собственной анизотропией поляризуемости участка полимерной цепи, соответствующего статистическому сегменту $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ [10, 12], второе – анизотропией формы сегмента (проявляется в случае жесткоцепных полимеров [12, 14]); третье – анизотропией формы макромолекулы как целого [10, 15] (определяет зависимость $[n]/[\eta]$ от молекулярных характеристик гибкоцепных полимеров ($M/[\eta]$), когда показатели преломления полимера и растворителя различны).

При достаточно большой ионной силе (более 0.1 М NaCl) цепи ПСС-На проявляют себя в растворах как гибкоцепные полимеры [1, 4, 9], поэтому эффектом микроформы (второе слагаемое в правой части соотношения (1)) можно пренебречь. Первое слагаемое в формуле (1), представляющее вклад в ДЛП собственной анизотропии поляризуемости макромолекулы $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$, может быть как положительным, так и отрицательным. Знак эффекта собственной анизотропии определяется химическим строением повторяющейся единицы полимера и ориентацией анизотропных связей и(или) элементов относительно направления основной цепи. Величина эффекта, связан-

ного с собственной анизотропией, зависит как от анизотропии химических связей или участков цепи, так и от величины равновесной жесткости цепи. Знак эффекта макроформы всегда положителен. Таким образом, в случае отрицательного знака эффекта собственной анизотропии суммарный эффект может претерпевать перемену знака при переходе от растворителя, в котором $\Delta n/\Delta c = 0$, к растворителю, в котором $\Delta n/\Delta c \neq 0$. Так, в работе [16] при исследовании ДЛП растворов поли-2-метил-5-винилпиридина знак эффекта менялся от отрицательного в растворах в бромформе, когда $(\Delta n/\Delta c) \approx 0$, к положительному эффекту в растворах в этилацетате, где $(\Delta n/\Delta c) = 0.222 \text{ см}^3/\text{г}$.

Однако для полимеров с малой величиной собственной оптической анизотропии в разных растворителях иногда изменяются величина и знак ДЛП, что не может быть интерпретировано в рамках соотношения (1). Так, в работах [17–19] изучали ДЛП в различных растворах ПВА. При этом наблюдали изменение знака. Данный факт можно объяснить либо изменением ориентации боковых групп ПВА в разных растворителях, либо ростом величины собственной оптической анизотропии полимерной цепи в ароматических растворителях, которое интерпретируется как существование локальной преимущественной ориентации анизотропных молекул растворителя вблизи полимерной цепи [19]. Подобная интерпретация была предложена также при рассмотрении результатов динамического ДЛП в цепях поли-1-триметилсилил-1-пропина, изученного в разных растворителях [20].

При исследовании ДЛП растворов ПСС-На было обнаружено, что в 0.2 М NaCl эффект ДЛП растворов – отрицательный, а в 4.17 М NaCl он становится положительным и достаточно большим по величине (рис. 1). Как было отмечено при исследовании 4.17 М NaCl, макромолекулы ПСС-На по своим размерам близки к глобулярным белкам, между тем наблюдаемый динамооптический эффект свидетельствует о том, что сохраняется асимметрия плотных клубков макромолекул ПСС-На и при таких больших значениях ионной силы. Смену знака эффекта при переходе от 0.2 М NaCl к 4.17 М NaCl нельзя приписать различию в величинах инкремента показателя преломления $\Delta n/\Delta c$, поскольку это различие незначительно, и даже $(\Delta n/\Delta c)_{4.17} < (\Delta n/\Delta c)_{0.2}$. Смену знака эффекта можно понять, анализируя общее соотношение (1). Отрицательный знак эффекта ДЛП в 0.2 М NaCl означает, что вклад в ДЛП, вносимый собственной анизотропией поляризуемости участка полимерной цепи ПСС-На, является отрицательным, как и для всех изученных до сих пор линейных производных ПС [13], и значительно превосходит по величине положительный вклад эффекта макрофор-

Гидродинамические, молекулярные и динамооптические характеристики макромолекул ПСС-На в растворах NaCl при разной ионной силе *I*

I , М NaCl	N	$[\eta]$, $\text{см}^3/\text{г}$	$M \times 10^{-3}$	$[n]/[\eta]^* \times 10^{10}$, $\text{см}^2/\text{г}$
0.2	1	43	124	-19
	2	109	375	-11.5
	3	140	513	-11.5
	4	170	607	-9.5
2.5	4	64.3	607	+13
3.5	4	32	607	+20
4.17	1	5.2	124	+10
	2	10.2	375	+28
	3	11	513	+48
	4	12	607	+57

* Среднее значение между величинами $[n]/[\eta]$ и $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$.

мы, так как величина $M/[\eta]$ мала. Вклад эффекта анизотропии макроформы при сравнимых значениях $\Delta n/\Delta c$ будет больше в том растворителе, где меньше объем, занимаемый макромолекулой в растворе, т.е. чем больше разность среднего показателя преломления полимерного клубка и растворителя. Объем, занимаемый полимерным клубком в растворе, характеризуется произведением $[\eta]M$. При переходе от растворов в 0.2 М NaCl к растворам в 4.17 М NaCl величина $[\eta]$ становится на порядок меньше. Это приводит к тому, что вклад эффекта макроформы в указанном растворителе также увеличивается практически на порядок (возрастает величина отношения $M/[\eta]$), и суммарный динамооптический эффект становится положительным. Подобный эффект наблюдали для заряженных цепей сополимеров метакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винилпиридина в растворах с разной ионной силой [8].

Нас интересует прежде всего количественная оценка анизотропии собственной оптической поляризуемости цепи ПСС-На. Существует несколько взаимосвязанных характеристик данной величины [12]. В первую очередь это собственная оптическая анизотропия повторяющейся единицы полимерной цепи ($a_{\parallel} - a_{\perp}$), которая рассчитывается из величины собственной оптической анизотропии статистического сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)_0$ как $(a_{\parallel} - a_{\perp}) = (\alpha_1 - \alpha_2)_0/s$ (s – число повторяющихся единиц в статистическом сегменте). Рассматриваются также величины собственной оптической анизотропии единицы длины цепи $\beta \equiv (a_{\parallel} - a_{\perp})/\lambda$ и величина удельной собственной оптической анизотропии $\beta_M \equiv (\alpha_1 - \alpha_2)_0/M_s = (a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0$, где λ – длина проекции повторяющейся единицы на направление основной цепи, M_0 – ММ повторяющейся единицы цепи. В частности, величина β_M

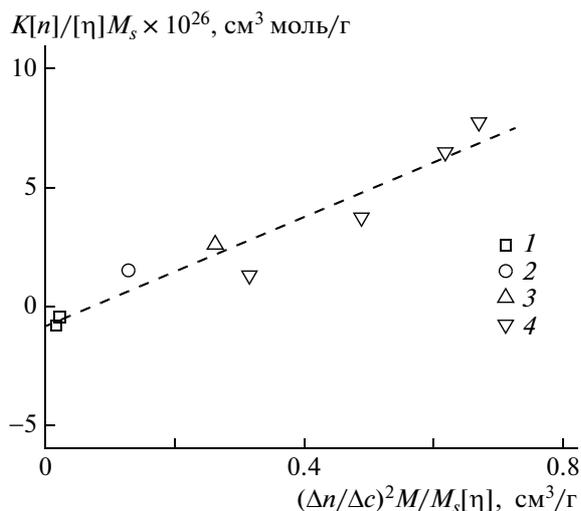


Рис. 2. Построение нормированного значения приведенного двойного лучепреломления $K[n]/[\eta]M_s$ в зависимости от параметра $(\Delta n/\Delta c)^2 M/M_s [\eta]$ (см. соотношение (2)) для образцов ПСС-На при ионной силе 0.2 (1), 2.5 (2), 3.5 (3) и 4.17 М NaCl (4).

используется при интерпретации поверхностного спонтанного ДЛП в полимерных пленках [21, 22], где она выступает как структурная составляющая в коэффициенте поверхностного ДЛП.

При интерпретации полученных в настоящей работе результатов изучения эффекта Максвелла (динамического ДЛП в растворах) необходимо преобразовать общее соотношение (1) учтя, во-первых, что в нашем случае вклад в суммарное ДЛП будет вносить эффект макроформы, а эффектом микроформы можно пренебречь; во-вторых, что при изменении ионной силы от 0.2 М NaCl к 4.17 М NaCl равновесная жесткость цепи (длина статистического сегмента Куна A) и соответственно величина M_s не остаются постоянными. Длина сегмента Куна A уменьшается от 4 нм в 0.2 М NaCl до 1.2 нм в 4.17 М NaCl [1, 9]. Кроме того, учтем также некоторое различие в инкрементах показателя преломления $\Delta n/\Delta c$ при разной ионной силе. В качестве характеристики собственной оптической анизотропии будем искать удельную величину β_M . В результате преобразуем соотношение (1) к следующему виду, что позволит рассмотреть результаты, полученные в разных растворителях, в единых координатах:

$$K[n]/[\eta]M_s = \beta_M + [2.60\Phi/\pi^2 N_A^2] \times (\Delta n/\Delta c)^2 (M/M_s [\eta]), \quad (2)$$

где $K = 45kTn_s/4\pi(n_s^2 + 2)^2$.

На рис. 2 представлена зависимость $K[n]/[\eta]M_s$ от $(\Delta n/\Delta c)^2 (M/M_s [\eta])$, которая по отрезку, отсекаемому на оси ординат, позволяет определить величину

удельной собственной оптической анизотропии цепей ПСС-На $\beta_M = -(8 \pm 3) \times 10^{-27} \text{ см}^3 \text{ моль/г}$. Наклон зависимости дает возможность оценить величину вязкостного гидродинамического параметра Флори $\Phi \cong 1.6 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, удовлетворительно согласующуюся с экспериментальными значениями, известными для гибкоцепных полимеров [23].

По величине β_M можно рассчитать величину собственной оптической анизотропии повторяющегося звена ПСС-На $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ПСС-На}} = \beta_M \times M_0 = -17 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, которую сравним с соответствующими величинами для атактического ПС ($-18 \times 10^{-25} \text{ см}^3$) и поли(α -метилстирола) ($-17 \times 10^{-25} \text{ см}^3$) [13]. Видно, что значения собственной оптической анизотропии повторяющихся звеньев указанных полимеров практически совпадают. Это означает, что фенильные кольца, в основном определяющие величину оптической анизотропии цепи, в сравниваемых полимерах ориентированы в среднем под одинаковым углом к направлению основной цепи.

Полученную величину характеристической удельной анизотропии цепи ПСС-На можно использовать для разделения структурного и ориентационного вкладов в ДЛП пленок и оценки степени ориентационного порядка в приповерхностных слоях полимерных пленок, полученных свободным выпариванием растворителя из растворов ПСС-На [24–27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов Г.М., Зайцева И.И., Губарев А.С., Корнеева Е.В., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 6. С. 770.
2. Takahashi A., Kato T., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 7. P. 2001.
3. Hirose E., Iwamoto Y., Norisuye T. // Macromolecules 1999. V. 32. № 25. P. 8629.
4. Yashiro J., Norisuye T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2728.
5. Цветков В.Н., Любина С.Я., Болевский К.Л. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 4. № 1. С. 33.
6. Цветков В.Н., Любина С.Я., Барская Т.В. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 5. С. 806.
7. Цветков В.Н., Любина С.Я., Бычкова В.Е., Стрелина И.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 846.
8. Любина С.Я., Стрелина И.А., Согомонянц Ж.С., Дмитриева С.И., Короткина О.З., Тарасова Г.В., Сказка В.С., Ямищиков В.М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1560.
9. Павлов Г.М., Зайцева И.И., Губарев А.С., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии 2006. Т. 79. № 9. С. 1506.
10. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
11. Peterlin A. // J. Polym. Sci. 1954. V. 12. № 1. P. 45.

12. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
13. *Tsvetkov V.N., Andreeva L.N.* // Polymer Handbook. 1989. V. 1. P. VII-577.
14. *Цветков В.Н.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 5. С. 740.
15. *Цветков В.Н., Фрисман Э.В.* // Докл. АН СССР. 1954. Т. 97. № 4. С. 647.
16. *Штенникова И.Н., Корнеева Е.В., Бычкова В.Е., Павлов Г.М., Согомонянц Ж.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 2. С. 118.
17. *Фрисман Э.В., Андрейченко В.Я.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1559.
18. *Фрисман Э.В., Ан Бао Чжу* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 10. С. 1564.
19. *Фрисман Э.В., Дюжев Г.А., Дадиванян А.К.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 2. С. 341.
20. *Kolbina G.F., Shtennikova I.N., Grishchenko A.E., Khotimsky V.S.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 2. P. 628.
21. *Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
22. *Павлов Г.М., Грищенко А. Е.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 10. С. 1882.
23. *Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
24. *Павлов Г.М., Грищенко А.Е., Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Иваницкий В.В.* // Биофизика. 1999. Т. 44. № 4. С. 251.
25. *Павлов Г.М.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 1. С. 103.
26. *Максимов А.В., Павлов Г.М.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1239.
27. *Павлов Г.М., Губарев А.С., Зайцева И.И., Федотов Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 8. С. 1571.

УДК 541.64:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ С БОКОВЫМИ ЦИАНОБИФЕНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ЗВЕНЬЯМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ¹

© 2010 г. А. П. Ковшик*, О. В. Магдысюк*, С. Г. Полушин*,
Е. Б. Барматов**, М. В. Барматова**, Е. И. Рюмцев*

*Санкт-Петербургский государственный университет.
Физический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова.

Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 17.07.2008 г.

Принята в печать 24.03.2009 г.

Исследованы диэлектрические свойства ряда жидкокристаллических гребнеобразных сополимеров с различным соотношением боковых мезогенных цианобифенильных групп и звеньев акриловой кислоты в макромолекулах. В диапазоне частот электрического поля 300 Гц–100 МГц получены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для нематической и изотропной фаз. Определены времена релаксации и энергии активации процессов, ответственных за дисперсию диэлектрических проницаемостей. Установлена количественная связь между диэлектрическими характеристиками и содержанием звеньев акриловой кислоты в сополимере.

ВВЕДЕНИЕ

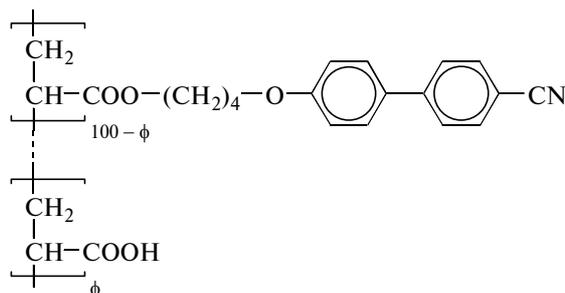
В последние годы значительное внимание уделяется изучению гребнеобразных ЖК-сополимеров, молекулы которых наряду с мезогенными фрагментами содержат функциональные группы, способные к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей [1, 2]. Изменение числа таких групп в составе макромолекулы позволяет направленно менять тип образующихся мезофаз, температурный интервал их существования и другие равновесные и динамические характеристики сополимеров [1–7].

Важнейшей характеристикой ЖК-веществ, определяющей возможности их практического использования в современных устройствах отображения информации, управляемых электрическим полем, является диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, где ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – главные значения тензора диэлектрической проницаемости жидкого кристалла. Прямой метод определения $\Delta\epsilon$ и установления влияния полярности макромолекул и частоты электрического поля на величину и знак $\Delta\epsilon$ – метод диэлектрической спектроскопии.

Одна из задач настоящей работы состоит в определении величины и знака $\Delta\epsilon$ ЖК-сополимеров, особенностью структурной организации которых является наличие не только дисперсионных взаимодействий между боковыми мезогенными группами, но и дополнительных взаимодействий, связанных с кислотными группами в боковых радикалах. Вторая задача – это количественное изучение релаксационных процессов в изотропной и ЖК-фазах сополимеров с целью установления влияния состава сополимеров на динамические характеристики изотропных и ЖК-расплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований были статистические гребнеобразные ЖК-сополимеры с боковыми цианобифенильными группами и различной мольной концентрацией ϕ звеньев акриловой кислоты:



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00872-а).

E-mail: sashakovshik@yandex.ru (Ковшик Александр Петрович).

Состав ϕ , температура фазовых переходов [1] и степень полимеризации Z [5] исследованных сополимеров и гомополимера ($\phi = 0$ мол. %) приведены в табл. 1.

Диэлектрическую проницаемость определяли в диапазоне частот 300 Гц–100 МГц с использованием моста Е8-2 (300 Гц–15 кГц) и измерителей емкостей Е7-5А (15, 50, 150, 500, 700 и 1500 кГц) и импеданса ВМ-538 “Тесла” (500 кГц–100 МГц). Измерительной ячейкой служил плоский титановый конденсатор.

Для всех образцов диэлектрическую проницаемость определяли в изотропной фазе ϵ_{is} . В нематической фазе сополимеров АК-7 и АК-19 эксперименты выполняли в макроскопически однородно ориентированных образцах – ЖК-монокристаллах и находили диэлектрическую анизотропию $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ (ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} – диэлектрическая проницаемость в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси преимущественной ориентации мезогенных фрагментов сополимеров). При определении параллельной составляющей диэлектрической проницаемости ϵ_{\parallel} однородную макроскопическую ориентацию в нематической фазе создавали с использованием одновременно воздействия электрического (напряженность 8 кВ/см, частота 1 кГц) и магнитного ($H = 0.6$ Тл) полей при охлаждении вещества из изотропного в ЖК-состояние со скоростью 0.1 град/мин. При проведении собственно измерений ориентирующее электрическое поле отключали, и однородную ориентацию поддерживали магнитным полем. Для определения перпендикулярной составляющей диэлектрической проницаемости ϵ_{\perp} магнитное поле той же напряженности было направлено параллельно пластинам измерительного конденсатора. Совершенство (однородность) ориентации образца подтверждалась воспроизводимостью величин диэлектрической проницаемости ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} при неоднократных переводах образцов из изотропной фазы в ЖК-состояние, а также тем, что среднее значение диэлектрической проницаемости, вычисленное по экспериментальным значениям ϵ_{\parallel} и ϵ_{\perp} , равнялось диэлектрической проницаемости в изотропной фазе: $\epsilon = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3 = \epsilon_{is}$.

Для ЖК-сополимера АК-30 измерения проводили в неориентированной мезофазе, поскольку не удалось создать макроскопически однородную ориентацию образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены температурные зависимости квазистатических значений диэлектрической проницаемости ϵ_{is} , ϵ_{\parallel} , ϵ_{\perp} для исследован-

Таблица 1. Состав ϕ , степень полимеризации Z и температуры переходов между стеклообразным G , смектическим S_A , нематическим N и изотропно-жидким I состояниями для исследованных полимеров

Образец	ϕ , мол. %	Температура фазовых переходов, К	Z^*
Гомополимер	0	$N-374.5-I$	80
АК-7	7	$G-317-N-378-I$	–
АК-19	19.1	$G-320-N-376-I$	–
АК-30	30	$N-381-I$	–
АК-42	42.3	$G-322-S_A-368-N-371-I$	50
АК-63	63	$G-339-I$	67

* Данные получены в работе [5].

ных расплавов сополимеров в изотропной и нематической фазах. Сравнение диэлектрической проницаемости сополимеров показывает, что величины ϵ_{is} для всех образцов находятся в интервале 9.5–10.5 и слабо зависят от температуры и мольной доли звеньев акриловой кислоты в сополимере. Также видно, что диэлектрическая анизотропия $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ сополимеров АК-7, АК-19 и гомополимера [8] практически совпадает. Это может быть связано с близостью величин диэлектрической проницаемости цианобифенильных фрагментов и акриловой кислоты. Кроме того, очевидно, что при увеличении доли звеньев акриловой кислоты от 7 до 63 мол. % их объемная доля остается незначительной, и вклад полярных цианобифенильных групп в диэлектрические характеристики сополимеров является определяющим. Об этом же свидетельствует независимость диэлектрической анизотропии сополимеров от их состава (рис. 1).

Таким образом, равновесные диэлектрические характеристики исследованных сополимеров в изотропной и нематической фазах оказались слабо зависящими от состава. В то же время изучение релаксационных процессов позволило выявить существенные различия в динамическом поведении образцов.

Исследование частотной зависимости диэлектрической проницаемости в изотропной (образцы АК-7, АК-19, АК-30, АК-42, АК-63) и нематической (образцы АК-7, АК-19) фазах ЖК-сополимеров показало наличие дисперсии диэлектрической проницаемости.

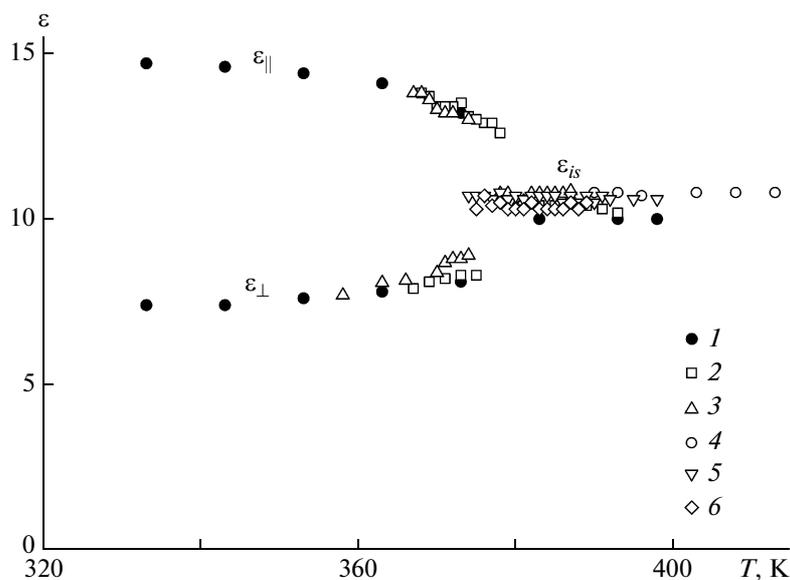


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости гомополимера [8] (1) и исследованных ЖК-сополимеров АК-7 (2), АК-19 (3), АК-30 (4), АК-42 (5), АК-63 (6) в изотропной (ϵ_{is}) и нематической ($\epsilon_{||}$, ϵ_{\perp}) фазах.

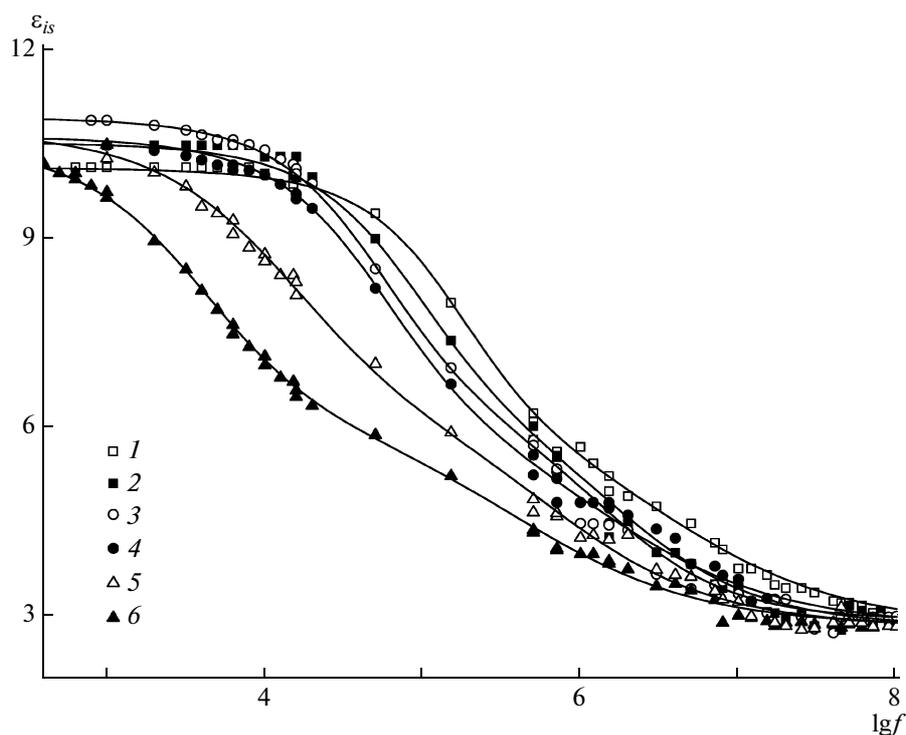


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости гомополимера (1) и сополимеров АК-7 (2), АК-19 (3), АК-30 (4), АК-42 (5) и АК-63 (6) в изотропной фазе ϵ_{is} от частоты электрического поля f при 388 К. Сплошные линии – теоретические кривые, соответствующие уравнению (2).

Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{is} от частоты электрического поля f для всех исследованных образцов при температуре 388 К приведены на рис. 2. Видно, что при увеличении

концентрации групп акриловой кислоты в сополимерах дисперсия ϵ_{is} сдвигается в область более низких частот. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются действительной ча-

Таблица 2. Диэлектрические инкременты $(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)$, $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$, времена диэлектрической релаксации τ_1 , τ_2 и параметры распределения времен релаксации γ_1 , γ_2 в изотропной фазе сополимеров при 388 К

Образец	$\varepsilon_0 - \varepsilon_1$	$\tau_1 \times 10^6$, с	γ_1	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$	$\tau_2 \times 10^8$, с	γ_2
Гомополимер	4.2	0.9	0.85	3.0	6	0.6
АК-7	4.5	1.6	0.8	3.2	8	0.7
АК-19	4.7	2.3	0.8	3.2	10	0.7
АК-30	4.7	3.9	0.8	3.2	10	0.6
АК-42	4.7	7.0	0.7	3.2	20	0.6
АК-63	5.1	27.0	0.7	3.2	30	0.6

стью выражения для комплексной диэлектрической проницаемости с двумя релаксационными процессами:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_2 + \sum_{n=1}^2 \frac{\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_n}{1 + (i2\pi f \tau_n)^{\gamma_n}} \quad (1)$$

Выделение действительной части диэлектрической проницаемости из выражения (1) дает соотношение

$$\varepsilon' = \varepsilon_2 + \sum_{n=1}^2 (\varepsilon_{n-1} - \varepsilon_n) \frac{1 + (2\pi f \tau_n)^{\gamma_n} \cos\left(\gamma_n \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(2\pi f \tau_n)^{\gamma_n} \cos\left(\gamma_n \frac{\pi}{2}\right) + (2\pi f \tau_n)^{2\gamma_n}}, \quad (2)$$

где n – число релаксационных процессов, ε_{n-1} и ε_n – предельные значения диэлектрической проницаемости для каждого релаксационного процесса, τ_n – наиболее вероятное время релаксации соответствующего релаксационного процесса, γ_n – параметр Коул-Коула, характеризующий распределение времен релаксации.

Параметры уравнения (2), при которых было получено количественное соответствие между теоретическими кривыми и экспериментальными точками на рис. 2, представлены в табл. 2. Низкочастотная область дисперсии ε_{is} характеризуется временем релаксации τ_1 , высокочастотная – временем релаксации τ_2 . Параметры Коул-Коула γ_1 и γ_2 отличны от нуля, что указывает на наличие распределения времен релаксации для обеих областей дисперсии диэлектрической проницаемости изотропных расплавов сополимеров. Величины τ_1 превышают значения τ_2 на порядок и более, и это отличие возрастает при увеличении доли групп акриловой кислоты в сополимере. При изменении состава сополимеров время релаксации τ_1 меняется почти в 30 раз, тогда как τ_2 претерпевает пятикратное увеличение.

В соответствии с известными механизмами релаксационных процессов в изотропных расплавах термотропных низкомолекулярных и поли-

мерных жидких кристаллов [8–14] обнаруженные релаксационные процессы могут быть связаны с вращением полярных цианобифенильных боковых групп вокруг их поперечной (τ_1) и продольной (τ_2) геометрических осей. Поскольку анизотропия формы цианобифенильных групп, а следовательно, и тензора вращательной диффузии достаточно велика, представляется вполне естественным столь сильное отличие времен релаксации τ_1 и τ_2 .

На рис. 3 приведены зависимости времен релаксации τ_1 и τ_2 от обратной температуры в изотропной фазе исследованных образцов. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются прямыми в соответствии с соотношением Аррениуса, что указывает на активационную природу обнаруженных релаксационных процессов. Из наклона прямых на рис. 3 определены энергии активации U_1 и U_2 для вращения полярных боковых групп вокруг их короткой и длинной осей. Полученные значения U_1 в 1.5 раза превышали величины U_2 . Энергии активации U_1 и U_2 возрастали при увеличении мольной доли звеньев акриловой кислоты ϕ в сополимерах. Соответствующие зависимости U_1 и U_2 от ϕ представлены на рис. 4.

Аналогичные результаты были получены при экспериментальном исследовании дисперсии диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{||}$ и ε_{\perp} в нематической фазе макроскопически однородно ориентированных образцов АК-7 и АК-19. В качестве примера на рис. 5 представлены частотные зависимости $\varepsilon_{||}$ и ε_{\perp} для образца АК-7 при 373 К. Экспериментальные данные для $\varepsilon_{||}$ на рис. 5 количественно описываются теоретической кривой, соответствующей уравнению (2), при выборе параметров, приведенных в табл. 3. Другими словами, дисперсия $\varepsilon_{||}$ характеризовалась двумя релаксационными процессами с временами τ_1 , τ_2 и параметрами Коул-Коула γ_1 , γ_2 . Частотной зависимости ε_{\perp} соответствовал один релаксационный процесс с достаточно широким распределением

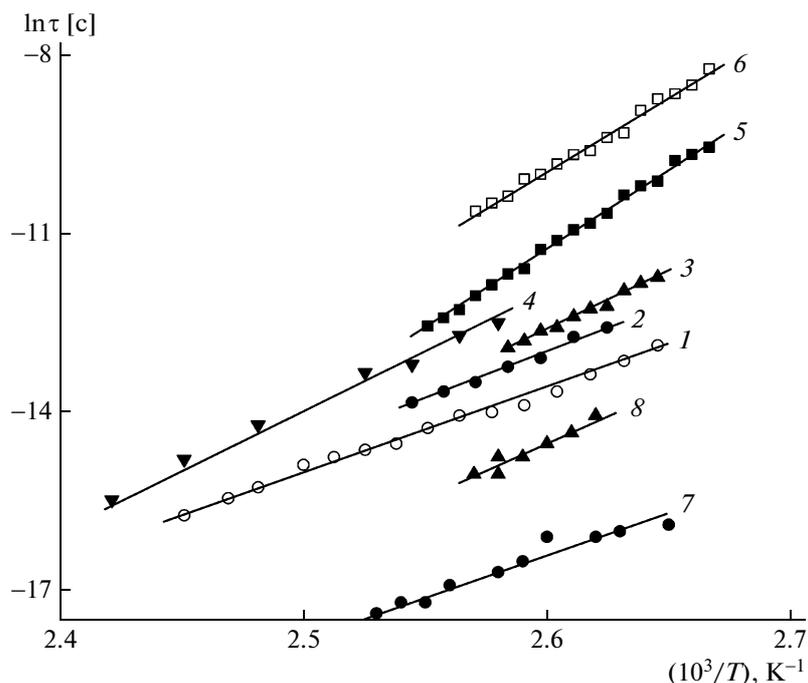


Рис. 3. Температурные зависимости времени релаксации τ_1 в изотропной фазе образцов гомополимера (1), АК-7 (2), АК-19 (3), АК-30 (4), АК-42 (5) и АК-63 (6), а также времени релаксации τ_2 для гомополимера (7) и АК-63 (8).

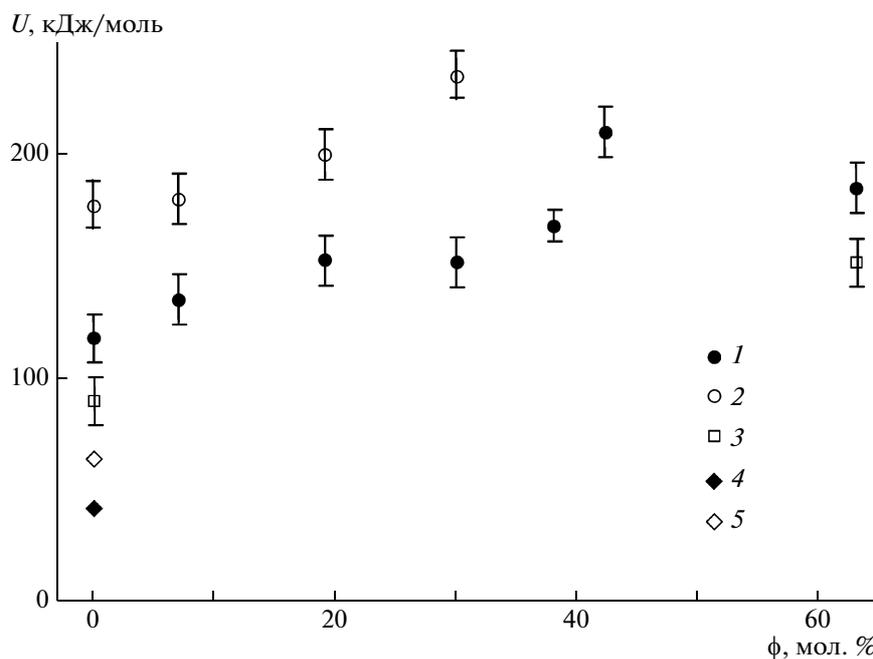


Рис. 4. Зависимость от концентрации звеньев акриловой кислоты энергии активации U_1 в изотропной (1) и нематической (2) фазах, а также энергии активации U_2 в изотропном состоянии (3). Данные для изотропной фазы сополимера с содержанием звеньев акриловой кислоты 38 мол. % взяты из работы [6]; 4 и 5 — энергия активации низкомолекулярного жидкого кристалла пентилцианобифенила в изотропной и нематической фазах соответственно [15].

по временам релаксации ($\gamma_{\perp} = 0.5-0.6$) около наиболее вероятного значения τ_{\perp} . Найденные для нематической фазы времена релаксации τ_1 , τ_2 и τ_{\perp} в зависимости от обратной температуры представ-

лены на рис. 6. Времена релаксации τ_2 и τ_{\perp} практически совпадают, поскольку за вторую область дисперсии ϵ_{\parallel} и дисперсию ϵ_{\perp} ответственны одни и те же релаксационные механизмы, а именно вра-

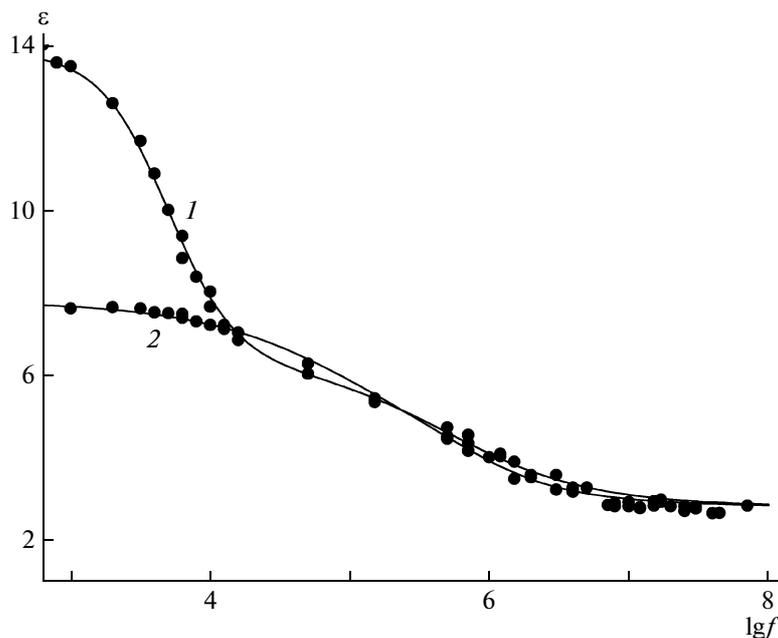


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{||}$ (1) и ϵ_{\perp} (2) образца АК-7 от частоты электрического поля при 373 К. Сплошные линии – теоретические кривые, соответствующие уравнению (2) с $n = 2$ для $\epsilon_{||}$ и $n = 1$ для ϵ_{\perp} .

щение мезогенных групп вокруг их продольных осей. Как и в изотропно-жидком состоянии, температурные зависимости времен релаксации оказались линейными, что позволило определить соответствующие энергии активации, характеризующие вращение в нематической фазе мезогенных групп вокруг продольной и поперечной осей. Значения U_1 для исследованных сополимеров представлены на рис. 4 (светлые точки). Полученные экспериментальные результаты позволяют провести количественное сравнение величин U_1 энергии активации вращения мезогенных групп вокруг короткой молекулярной оси для исследованных гребнеобразных сополимеров и низкомолекулярного ЖК-аналога мезогенных боковых групп сополимеров – пентилцианобифенила. Необходимо отметить, что наибольшая энергия активации характерна для вращения мезогена в нематической фазе сополимеров вокруг короткой оси. Это представляется вполне закономерным, потому что такое вращение цианобифенильных групп связано с преодолением потенциального барьера, поддерживающего дальний ориентаци-

онный порядок в анизотропно-жидком состоянии. Следовательно, отличие U_1 в нематической и изотропной фазах, составляющее 50–60 кДж/моль (рис. 4), может рассматриваться как энергия, поддерживающая нематический порядок в изученных сополимерах. Из данных, представленных на рис. 4, также видно, что энергия активации U_1 в нематической и изотропной фазах сополимеров в 3–4 раза превышает соответствующие энергии активации для низкомолекулярного жидкого кристалла пентилцианобифенила [15]. Действительно, если в низкомолекулярных жидких кристаллах основной механизм поляризации (вращение палочкообразных молекул вокруг короткой поперечной оси) связан с преодолением потенциального барьера, поддерживающего дальний ориентационный порядок в анизотропных жидкостях, то в полимерном расплаве механизмы дипольной поляризации могут быть более сложными, поскольку мезогенные группы ковалентно связаны с основной цепью макромолекулы. Дополнительным фактором, влияющим на молекулярную подвижность в расплавах исследуемых

Таблица 3. Времена диэлектрической релаксации τ_1 , τ_2 , τ_{\perp} и параметры распределения времен релаксации γ_1 , γ_2 , γ_{\perp} в нематической фазе сополимеров при 373 К

Образец	$\tau_1 \times 10^6, \text{с}$	γ_1	$\tau_2 \times 10^6, \text{с}$	γ_2	$\tau_{\perp} \times 10^6, \text{с}$	γ_{\perp}
АК-7	11	0.95	0.4	0.65	0.7	0.6
АК-19	25	0.95	2.6	0.75	2.0	0.6

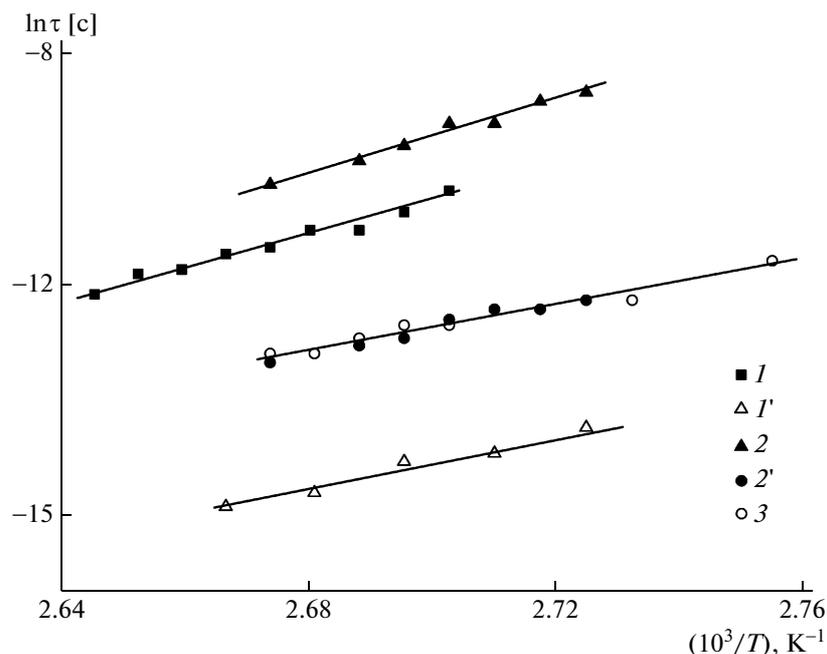


Рис. 6. Температурные зависимости времен релаксации τ_1 (1, 2), τ_2 (1', 2') и τ_{\perp} (3) для образцов АК-7 (1, 1') и АК-19 (2, 2', 3) в нематической фазе.

сополимеров, может быть образование внутри- и межмолекулярных водородных связей при введении в макромолекулу функциональных звеньев акриловой кислоты. При увеличении доли звеньев акриловой кислоты в сополимере формирование сетки водородных связей может сильно изменить вязкость образцов [1, 2, 5]. По этой причине энергии активации U_1 и U_2 оказались сильно зависящими от состава сополимеров (рис. 4) как в изотропно-жидком состоянии, так и в нематической фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы.

Диэлектрическая проницаемость изотропной фазы сополимеров, содержащих 7–63 мол. % групп акриловой кислоты, слабо зависит от состава и близка к диэлектрической проницаемости гомополимера. Диэлектрическая анизотропия сополимеров с концентрацией 7 и 19.1 мол. % в пределах погрешности совпадает с диэлектрической анизотропией гомополимера. Это может быть связано с тем, что при увеличении доли звеньев акриловой кислоты число полярных цианобифенильных групп в единице объема остается практически постоянным, так как акриловые группы занимают значительно меньший объем, чем цианобифенильные.

Энергия активации вращения мезогенных цианобифенильных групп вокруг короткой оси в сополимерах превышает энергию активации гомополимера и возрастает с увеличением концентрации звеньев акриловой кислоты. Такое поведение обусловлено формированием сетки водородных связей между карбоксильными группами и связанным с этим повышением вязкости расплавов.

Авторы благодарят В.П. Шибаева за полезную дискуссию по результатам настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barmatov E.B., Pebalk D.A., Barmatova M.V., Shibaev V.P. // *Liq. Cryst.* 1997. V. 23. № 3. P. 447.
2. Барматов Е.Б., Барматова М.В., Гороховская Т.Е., Шибаев В.П. // *Высокомолек. соед. А.* 1998. Т. 40. № 4. С. 535.
3. Mihara T., Mori K., Koide N. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1998. V. 318. P. 291.
4. Mihara T., Kokubin T., Koide N. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 330. P. 235.
5. Полушин С.Г., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Барматов Е.Б., Шибаев В.П., Лёзов А.В., Рюмцев Е.И. // *Высокомолек. соед. А.* 2001. Т. 43. № 5. С. 817.
6. Zhukov S., Stühn B., Borisova T., Barmatov E., Barmatova M., Shibaev V., Kremer F., Pissis P. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 3615.
7. Sasaki T., Fukunaga G. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 3433.

8. *Parneix J.P., Njeumo R., Legrand C., Barny P., Dubous J.C.* // *Liq. Cryst.* 1987. V. 2. № 2. P. 167.
9. Жидкокристаллические полимеры с боковыми мезогенными группами / Под ред. К. Макардла. М.: Мир, 1992.
10. *Рюмцев Е.И., Полушин С.Г., Ковшик А.П., Адоменас П.В.* // *Кристаллография.* 1979. Т. 24. № 3. С. 547.
11. *Рюмцев Е.И., Полушин С.Г., Ковшик А.П., Ротинян Т.А., Цветков В.Н.* // *Докл. АН СССР.* 1979. Т. 244. № 6. С. 1344.
12. *Цветков В.Н., Рюмцев Е.И., Полушин С.Г., Ковшик А.П.* // *Докл. АН СССР.* 1980. Т. 254. № 3. С. 619.
13. *Рюмцев Е.И., Ковшик А.П., Шибеев В.П., Костромин С.Г.* // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. № 6. С. 1486.
14. *Ковшик А.П., Рагимов Д.А., Ковшик С.А., Бойко Н.И., Лёзов А.В., Рюмцев Е.И.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 6. С. 1041.
15. *Urban S., Gestblom B., Würflinger A.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1999. V. 331. P. 113.

УДК 547.458.82:544.022.243

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НИТЯХ ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПАРАХ НИТРОМЕТАНА И ЕГО СМЕСИ С ВОДОЙ¹

© 2010 г. А. Б. Шиповская*, Г. Н. Тимофеева**, А. Ю. Абрамов*,
С. Ю. Щеголев*.,***, В. П. Рябухо*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83

**Научно-исследовательский институт естественных наук Саратовского государственного университета
410012 Саратов, ул. Астраханская, 83

***Учреждение Российской академии наук
Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН
410049 Саратов, пр. Энтузиастов, 13

Поступила в редакцию 21.10.2008 г.

Принята в печать 24.03.2009 г.

Описано явление самопроизвольного изменения линейных размеров (удлинение–сокращение) промышленных и лабораторных образцов ацетатных нитей, сформованных способом мокрого формования из высокомолекулярного диацетата целлюлозы, в парах мезофазогенного (т.е. образующего с полимером лиотропную ЖК-фазу) растворителя нитрометана и его смеси с водой. Проанализированы термодиформационные, упругопластические, физико-механические и поверхностные свойства нитей на разных этапах их спонтанного деформирования. Установлено, что обработка образцов парами сорбатов приводит к инициированию ориентационных процессов в полимерной матрице, что позволяет получать нити с улучшенными физико-механическими характеристиками и низкой линейной плотностью. Обнаружен ранее не описанный (в известной нам литературе) эффект циклического трехстадийного деформирования ацетатного моноволокна в парах нитрометана. Полученные данные проинтерпретированы с точки зрения фазового (аморфное–жидкокристаллическое состояние) и конформационного переходов, а также механизма взаимодействия полимера с парами растворителя, образующего с ним ЖК-фазу.

Одним из ярких, визуально наблюдаемых проявлений кинетики перехода полужесткоцепных полимеров (в частности, ацетатов целлюлозы) из аморфного стеклообразного в упорядоченное ЖК-состояние является самопроизвольное изменение линейных размеров полимерных тел (волокон, пленок и пластмасс) на их основе [1–10]. Этот процесс реализуется в следующих условиях: при достижении температуры стеклования в процессе умеренного нагревания полимерной системы [2, 3]; при поглощении уксуснокислым эфиром целлюлозы (при повышенных температурах) небольших порций специфической жидкой среды (например, водного раствора фенола), не являющейся растворителем данного полимера [4, 5]; в результате сорбирования паров мезофазогенных, т.е. образующих с указанным полимером лиотропную ЖК-фазу, растворителей [6–10].

В последнем случае в отличие от остальных наиболее интенсивное анизотропное изменение размера образцов наблюдается при комнатной и близкой к ней температуре.

Один из мезофазогенных растворителей, в присутствии которого ацетаты целлюлозы образуют анизотропную фазу, – нитрометан [8, 10, 11]. Система ацетат целлюлозы–пары нитрометана изучена нами достаточно детально со многих точек зрения. Было обнаружено, что для ацетата целлюлозы в морфологической форме волокна максимальное удлинение в парах нитрометана при комнатной температуре может достигать 140–160% [6–8, 12]. Кроме того, процесс самопроизвольного удлинения ацетатной нити обратим: волокно после самоудлинения способно вернуться в тех же условиях (т.е. в парах сорбата) к начальным линейным размерам [6, 8, 9]. Как удлинившиеся, так и сократившие свои удлиненные размеры образцы характеризуются высокой степенью ориентационной упорядоченности [7, 10, 13]. Дифрактограммы обработанных волокон имеют интенсивные рефлексы, особенно четко выраженные при углах $2\theta = 18^\circ\text{--}20^\circ$, происходит

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-33049а, 06-08-00892а).

E-mail: ShipovskayaAB@chem.sgu.ru (Шиповская Анна Борисовна).

снижение углов разориентации с 60° – 65° (исходное волокно) до 40° – 45° (модифицированные волокна) и т.д. [6, 10, 13]. Спонтанное деформирование в газовой фазе нитрометана претерпевают ацетатные нити, сформованные как сухим, так и мокрым способом формования. Возможный механизм данного процесса описан нами в работах [8–10, 13, 14].

Интересен также тот факт, что разбавление нитрометана водой (для использования таких смесей в качестве сорбционных сред) не снижает, а в большинстве случаев, наоборот, усиливает наблюдаемые эффекты. Например, при использовании паров бicomпонентной смеси нитрометан : вода при соотношении компонентов 2 : 8 и 1 : 9 самопроизвольное удлинение нитей достигает 200–220% [7, 9]. Практическое применение эффекта спонтанного деформирования ацетатных нитей в парах нитрометана позволяет получать тонкие (линейной плотности менее 3–4 текс) ацетатные волокна [7], нити с новой структурой вискозы [15], волокна с повышенными физико-механическими показателями [9, 16], характеризующимися низкими коэффициентами неровноты и вариации [17] и т.д.

Следует отметить, что специфическое взаимодействие уксуснокислого эфира целлюлозы с парами мезофазогенного растворителя сопровождается не только иницированием в полимерной матрице ориентационных процессов, но и конформационными превращениями макромолекул [8, 9]. Причем такая перестройка структуры уксуснокислых эфиров целлюлозы протекает при поглощении небольших порций (~ 7 – 8 мас. %) паров сорбата. Изменение пространственной организации макромолекул в процессе сорбирования малых доз паров нитрометана и его смесей с водой позволяет направленно создавать разные структурные варианты из одного и того же исходного полимера и получать материалы не только с улучшенными свойствами, но и с новыми функциональными возможностями [9, 18, 19].

В цитируемых выше работах исследовали ацетат целлюлозы с $M_\eta = (7$ – $8) \times 10^4$, традиционно применяемый для формования ацетатных нитей текстильного назначения. Для высокомолекулярных ацетатов целлюлозы с $M_\eta = (1.5$ – $2.0) \times 10^5$, используемых для получения гидратцеллюлозной нити медицинского назначения, эффект самопроизвольного удлинения пока не описан (насколько это известно авторам).

Обнаружение способности высокомолекулярных ацетатов целлюлозы к спонтанному упорядочению в парах мезофазогенных растворителей (по аналогии с таким же явлением для образца меньшей ММ) представляет интерес с теоретической и практической точек зрения. Специфическая особенность ацетатов целлюлозы – их молеку-

лярная и химическая гетерогенность, проявляющаяся в тем большей степени, чем выше ММ полимера. Это вызывает осложнения при переработке полимера и отражается на физико-механических свойствах сформованных нитей, что выражается в больших величинах коэффициентов неровноты и вариации. Устранение указанных недостатков позволит значительно улучшить качество ацетатцеллюлозных материалов, что всегда является желаемой, но трудно достижимой на практике задачей. С фундаментальной точки зрения изучение данного эффекта позволяет судить о влиянии ММ полимера (и ряда параметров, определяющих эффективность межмолекулярных взаимодействий) на кинетику формирования ЖК-состояния и концентрационно-температурные границы его существования.

Кроме того, явление спонтанного обратимого деформирования ацетатцеллюлозных волокон в парах мезофазогенного растворителя можно рассматривать как результат распределенной во времени и пространстве самосборки (самоорганизации) надмолекулярных структур в процессе достижения ими энергетически выгодного упорядоченного состояния [8, 20], что расширяет круг объектов, поведение которых подчиняется законам супрамолекулярной химии.

Цель настоящей работы – оценка способности нитей и волокон, сформованных из высокомолекулярного ацетата целлюлозы, к спонтанному деформированию в парах мезофазогенного растворителя нитрометана и его смеси с водой, а также анализ физико-механических, термодформационных и структурных характеристик деформированных в парах образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили промышленные ацетатные нити (медицинского назначения) с линейной плотностью $T = 25$ и 40 текс (линейная плотность элементарного моноволокна 0.13 текс; текс – масса 1 км волокна или нити в граммах), полученные способом мокрого формования из высокомолекулярного диацетата целлюлозы (ДАЦ) с $M_\eta = 2 \times 10^5$. Далее будем называть эти образцы – “нити из ДАЦ”. Исследовали также ацетатное моноволокно с линейной плотностью 4 текс, полученное в лабораторных условиях способом мокрого формования из ДАЦ с $M_\eta = 1.1 \times 10^5$ (“моноволокно из ДАЦ”). Волокно формовали из 13%-ного раствора ДАЦ в ацетоне с водой (95 : 5), используя осадительную ванну, состоящую из смеси этилового спирта и ацетона в соотношении компонентов 75 : 25. Для сравнения брали промышленную ацетатную нить (текстильного назначения) с линейной плотностью 6.7 текс (линейная плотность элементарного моноволок-

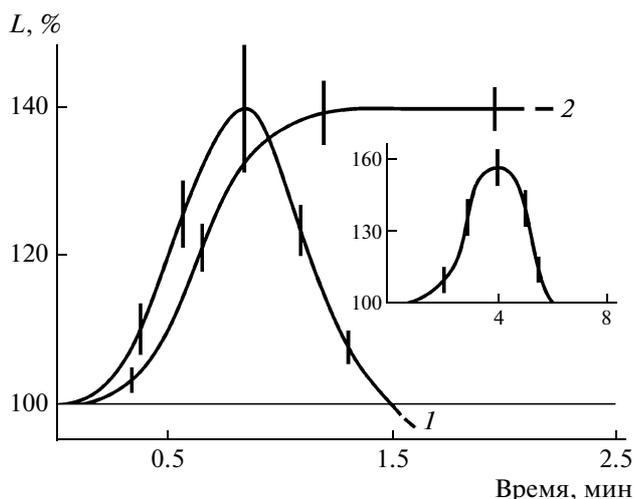


Рис. 1. Кинетика самопроизвольной деформации нитей из высокомолекулярного ДАЦ с линейной плотностью 25 текс в парах нитрометана (1) и 40 текс в парах смеси нитрометана с водой в соотношении компонентов 10 : 90 (2). На вставке представлена кинетика спонтанного деформирования нити из ДАЦ с линейной плотностью 6.7 текс в парах нитрометана [6, 8, 10]. Пунктиром показан момент разрыва нити. Температура эксперимента $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

на 0.42 текс), сформованную сухим способом из ДАЦ с $M_n = 7 \times 10^4$ (“нить из ДАЦ”).

Сорбционной средой для обработки полимера служили нитрометан квалификации ч.д.а. с плотностью 1.14 г/см^3 , температурой кипения 101.2°C и смесь нитрометана с дистиллированной водой в объемном соотношении 10 : 90. Нитрометан – электронодонорный, дипольный, апротонный растворитель [21], в котором ацетаты целлюлозы образуют лиотропную ЖК-фазу [8, 10, 11]. Кроме того, нитрометан специфически взаимодействует с функциональными группами эфира целлюлозы, сольватируя преимущественно гидроксильные группы [22, 23].

Нити и моноволокно выдерживали в парах сорбата в герметически закрытом сосуде, заполненном на 1/5 часть объема жидкой средой. Образец располагали в свободно натянутом состоянии в горизонтальном положении на расстоянии 4–5 см от поверхности жидкости. Величину провисания как в прямом, так и в обратном (если он имел место) процессах отсчитывали с помощью миллиметровой шкалы, закрепленной на задней стенке сосуда. Расчет изменения линейных размеров образцов проводили согласно [8]. Результирующую величину провисания определяли из 5–10 измерений. Результирующую величину самопроизвольного удлинения–сокращения L выражали с учетом первоначальной длины L_0 , принятой за 100%. Эксперимент проводили при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Для структурных исследований модифицированные образцы извлекали из паровой среды нитрометана на разных этапах спонтанного деформирования и фиксировали линейные размеры образцов на воздухе.

Физико-механические характеристики исходных и модифицированных нитей из высокомолекулярного ДАЦ измеряли с помощью динамометра Поляни при постоянной скорости растяжения 0.17 мм/с . Упругопластические характеристики исходных и модифицированных нитей из ДАЦ определяли на разрывной машине одноосного растяжения Tira Test 28005 с ячейкой нагружения 100 Н. Относительную прочность P_0 (сН/текс), удлинение при разрыве l_0 (%) и модуль упругости при растяжении E (сН/текс) рассчитывали по стандартным методикам.

Термодеформационные характеристики находили с помощью линейной дилатометрии – измеряя длину нити при повышении температуры до 300°C . К волокну прикладывали нагрузку, не превышающую 0.1% от разрывной. Скорость нагревания составляла 2–2.5 град/мин, погрешность измерения 0.1%.

Для определения краевого угла отекания θ (град) стандартной жидкости образцы ацетатных нитей закрепляли вертикально в специальном держателе и с помощью дозатора наносили на поверхность образца каплю воды. Угол θ измеряли по цифровым фотографиям, полученным фотоаппаратом Sony Cyber-shot S40. Среднее значение θ находили из 10–15 параллельных опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что под влиянием паров нитрометана для нитей и моноволокна из высокомолекулярного ДАЦ (как и для нитей из ДАЦ) наблюдается спонтанное изменение линейных размеров. Зависимость самопроизвольного удлинения L нитей из высокомолекулярного ДАЦ с линейной плотностью 25 текс от времени обработки парами нитрометана при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ представлена на рис. 1 (кривая 1). Для сравнения приведена кинетика деформирования в парах нитрометана нити из ДАЦ (рис. 1, вставка) [6, 8, 9]. Можно отметить, что характер зависимости величины L от времени обработки в парах сорбата для нитей из высокомолекулярного ДАЦ и обычного ДАЦ аналогичен: за индукционным периодом следуют этапы удлинения и сокращения удлинившегося образца. Как и при набухании нитей из ДАЦ, для нитей из высокомолекулярного ДАЦ кинетические кривые, описывающие удлинение и сокращение, практически симметричны. Отличие проявляется лишь во времени деформирования: для нити из высокомолекулярного ДАЦ максимальное удлинение реализуется в течение ~ 0.8 мин (для нити из ДАЦ – ~ 3.5 – 4.5 мин) и весь процесс

укладывается в менее продолжительный временной интервал ~ 1.5 мин. Нити после удлинения в парах нитрометана становятся тоньше и визуально ровнее.

Для нити из высокомолекулярного ДАЦ наибольшее удлинение составляет 130–150% (рис. 1, кривая 1). Величины удлинения для нитей 25 и 40 текс приблизительно равны. И хотя нить из высокомолекулярного ДАЦ с $T = 25$ текс имеет несколько меньшее удлинение по сравнению с нитью из ДАЦ с $T = 6.7$ текс (рис. 1, вставка), четкой зависимости самопроизвольного удлинения от линейной плотности исследуемых нитей не обнаружено.

Остановимся подробнее на факте обратимости процесса самопроизвольного удлинения нити из высокомолекулярного ДАЦ в парах нитрометана. Как и в случае нитей из ДАЦ, сокращение линейных размеров наблюдается не для исходного, а для спонтанно удлиненного образца. Данное обстоятельство исключает объяснение этапа сокращения анизометрического образца обычным понятием “усадка”. Как и удлинение, сокращение происходит самопроизвольно в парах сорбата при тех же температуре и давлении. После возврата к начальным линейным размерам нить чаще всего разрывается, но иногда может претерпевать повторный этап удлинения.

Для моноволокна из высокомолекулярного ДАЦ нами был обнаружен необычный эффект циклического деформирования (рис. 2).

В присутствии паров нитрометана моноволокно проявляет ранее не описанное в доступной литературе явление трехстадийной циклической деформации: после достижения максимального удлинения моноволокно возвращается к начальным линейным размерам, а потом дважды повторяет тот же цикл удлинение–сокращение. Причем при каждом последующем цикле величина максимального самопроизвольного удлинения увеличивается. Такое необычное динамическое поведение (в изобарно-изотермических условиях) моноволокна, как и процесс удлинение–сокращение нити из высокомолекулярного ДАЦ, мы связываем с особенностями фазового перехода полимерной системы в ЖК-состояние в присутствии паров специфической жидкости.

Эфиры целлюлозы, как известно, относятся к полимерам с повышенной жесткостью цепи, для которых энергетически выгодными являются вытянутые конформации макромолекул, а термодинамически равновесным – ЖК-состояние. В процессе формования ацетатцеллюлозных нитей и волокон путем осаждения полимера из прядильного раствора либо испарения растворителя система “замораживается”. В результате быстрого стеклования макромолекулы, как правило, фиксируются в неестественных, возмущенных кон-

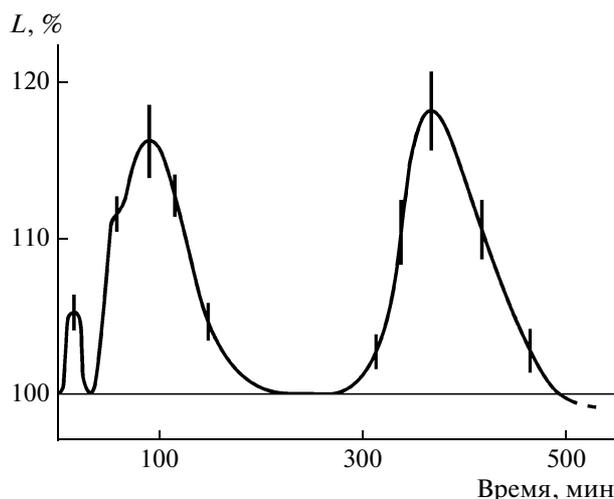


Рис. 2. Кинетика самопроизвольной циклической деформации моноволокна из высокомолекулярного ДАЦ в парах нитрометана при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Пунктиром показан момент разрыва моноволокна.

формациях. Однако при создании условий для повышения кинетической подвижности цепей может произойти направленный фазовый переход в упорядоченное состояние [1, 24]. Именно такое толкование было дано явлению самопроизвольного удлинения ацетатцеллюлозных материалов при поглощении ими веществ, вызывающих частичное набухание, или при умеренном нагревании [1–5], а также при обработке в парах мезофазогенных растворителей [6–10].

Что касается возможного механизма спонтанного деформирования (т.е. реализации этапов удлинение–сокращение) волокон в газовой фазе нитрометана, то он рассматривался нами в работах [8–10, 13, 14, 20] на примере нитей ДАЦ текстильного назначения. Было показано, что данный процесс связан не только с механическим подбором ориентированных структур, но и с их поворотными стереомерными превращениями. Вследствие специфической сольватации нитрометаном гидроксильных групп в ацетате целлюлозы поглощение полимером определенной порции паров сорбата сопровождается разрывом межмолекулярных водородных связей при сохранении внутримолекулярных, стабилизирующих жесткую конформацию макромолекул. Это создает в набухшем образце кинетически благоприятные условия для увеличения сегментальной подвижности цепей, их разворачивания, принятия вытянутой спиральной конформации и формирования ЖК-фазы, что, вероятно, и проявляется в увеличении линейных размеров волокна. Следующий за ним этап спонтанного сокращения в парах анизометрического образца, как мы полагаем, связан с конформационными перестройками макромолекул уже в анизотропной фазе. Из-за

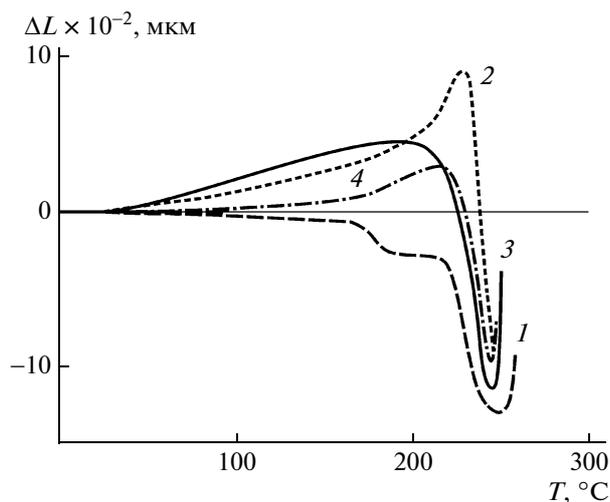


Рис. 3. Термдеформационные кривые для нитей из высокомолекулярного ДАЦ с линейной плотностью 25 текс: исходной (1), самоудлинившейся в парах нитрометана на 140% (2), удлинившейся на 140% и возвратившейся в парах нитрометана к начальным линейным размерам (3); спонтанно удлинившейся в парах смеси нитрометан : вода (10 : 90) на 140% (4).

стремления системы к минимуму свободной энергии (минимальному объему), возможно, происходит повторное изменение конформации цепей с соответствующим сжатием первоначально вытянутых спиралей [8, 20]. Отметим также, что (как было показано в работе [8]) в процессе удлинение—сокращение наблюдается релаксация внутренних напряжений, зафиксированных в застеклованной полимерной матрице при получении волоконного материала.

Нам представляется, что описанный выше механизм процесса удлинение—сокращение нити ДАЦ в парах нитрометана справедлив и для высокомолекулярного ацетата целлюлозы. В случае ацетатной нити из высокомолекулярного ДАЦ самопроизвольное деформирование (рис. 1, кривая 1), очевидно, связано с конформационными перестройками молекул (о чем будет сказано ниже) и переходом системы в более упорядоченное состояние. Об этом свидетельствует деформационное поведение (при различных условиях) модифицированных в парах образцов.

На рис. 3 представлены термдеформационные кривые для нитей из высокомолекулярного ДАЦ с $T = 25$ текс: контрольной нити и нитей с различной степенью обработки в парах нитрометана. Для исходной нити при повышении температуры наблюдается только усадка (кривая 1), указывающая на слабо ориентированную структуру полимера и на релаксацию внутренних напряжений. Для модифицированных волокон зависимости деформация—температура имеют вид, характерный для жесткоцепных ориентирован-

ных полимеров [25]. Наибольший эффект самоудлинения при нагревании имеет образец, удлинившийся в парах нитрометана на 140% (кривая 2). Для нити, удлинившейся в парах нитрометана на 140% и возвратившейся в той же среде к исходным линейным размерам (кривая 3), также происходит ориентационное самоупорядочение под влиянием температуры. При этом участок повышения ΔL с ростом температуры на кривой $\Delta L = f(T)$ практически линейный, что свидетельствует о более высокой степени ориентации этого образца по сравнению с образцом 2 [26].

Спонтанное удлинение модифицированных нитей из высокомолекулярного ДАЦ в процессе нагревания (рис. 3, кривые 2 и 3) может быть объяснено следующим. Переход полимера в процессе самодеформирования образца нити в парах нитрометана в ЖК-состояние не означает достижения полной или почти полной ориентации структурных элементов вдоль оси волокна. Допуская упорядоченность макромолекул в пределах ЖК-доменов, следует учесть, что сами домены могут иметь произвольную ориентацию. Данное предположение согласуется с энергетическими характеристиками этого процесса, рассчитанными для системы нить из ДАЦ—пары нитрометана [8]. Расчет показывает, что процесс фазового перехода — многостадийный и каждой стадии соответствует своя кинетически равновесная динамическая структура.

Ориентационное упорядочение (положительная деформация на кривых $\Delta L = f(T)$), проявляющееся для образцов 2 и 3 (рис. 2) в процессе нагревания, должно привести к повышению их прочности [25, 26], что и было подтверждено исследованием упругопластических и физико-механических характеристик исходных и модифицированных нитей.

На рис. 4а представлены кривые растяжения нитей из высокомолекулярного ДАЦ.

Форма и характерные особенности зависимости напряжения σ от удлинения l для исходной нити (кривая 1) типичны для слабо ориентированных полимеров. Диаграммы растяжения модифицированных нитей (кривые 2 и 3) свидетельствуют об образовании в материале ориентированных надмолекулярных структур [25]. Значения модуля упругости, оцениваемого по начальному линейному участку кривой $\sigma = f(l)$, для обработанных в парах нитрометана образцов (кривые 2 и 3) значительно выше исходного (кривая 1). Работа, производимая при разрыве (пропорциональная площади под кривой нагрузка—удлинение), также намного выше для модифицированных нитей. Кроме того, активированные образцы характеризуются большими величинами относительной прочности P_0 , удлинения при раз-

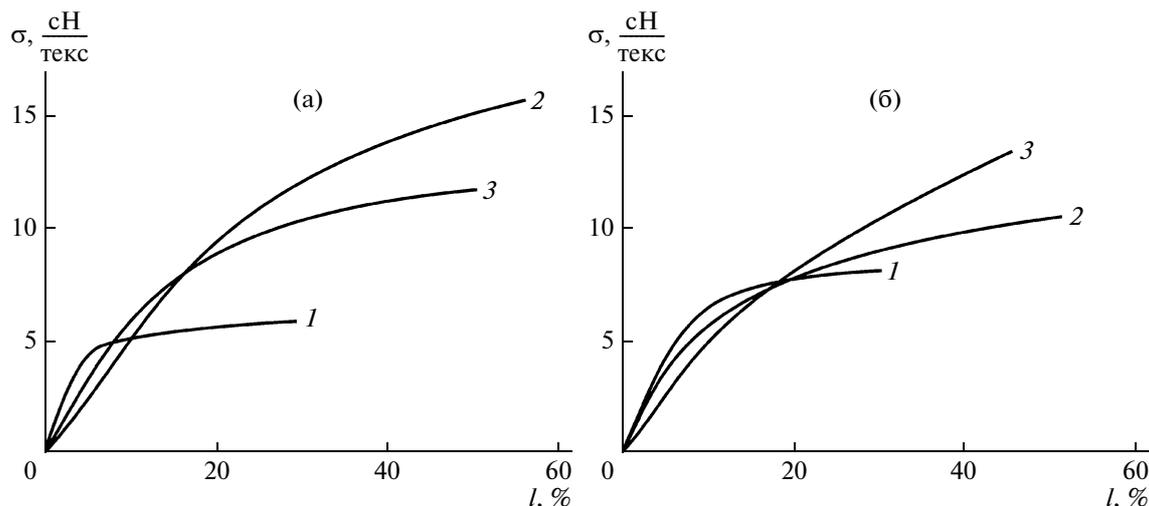


Рис. 4. Кривые растяжения нитей из высокомолекулярного ДАЦ с линейной плотностью 25 (а) и 40 текс (б). а: 1 – контрольная нить, 2 – удлинившаяся в парах нитрометана на 140%, 3 – нить, удлинившаяся в парах нитрометана на 140%, а затем сократившаяся до начальных линейных размеров; б: 1 – контрольная нить, 2, 3 – удлинившаяся в парах смеси нитрометан : вода (10 : 90) на 140% при времени присутствия в парах 1.5 (2) и 2.0 мин (3).

рыве l_0 и модуля упругости при растяжении E (таблица).

Как видно из таблицы, при обработке нитей из высокомолекулярного ДАЦ в парах нитрометана наблюдается уменьшение толщины образца при одновременном его упрочнении, а также увеличение запаса эластичности, что особенно важно для дальнейшей ориентационной вытяжки волокна. Визуально модифицированные образцы имеют менее шероховатую поверхность.

Перечисленные особенности свойств модифицированных нитей подтверждают мнение о том, что прошедшие в полимерной матрице под влиянием паров нитрометана структурные перестройки связаны с ЖК-упорядочением, а не с обычными процессами распрямления и вытягивания макроцепей, имеющими место, например, при ориентационной вытяжке волокна в процессе его получения. В последнем случае увеличение

ориентации приводит к повышению прочности при одновременном понижении удлинения [27].

Обращает на себя внимание то, что зависимость физико-механических параметров нитей от степени их модифицирования в паровой фазе имеет экстремальный характер (таблица). В качестве примера на рис. 5 (кривая 1) представлена зависимость модуля упругости при растяжении от времени обработки в парах для нитей из ДАЦ, извлеченных из паровой среды нитрометана на различных стадиях процесса самопроизвольного деформирования.

Для нитей из высокомолекулярного ДАЦ характер влияния на модуль упругости степени модификации образцов является таким же. На этапе индукционного периода (0–1 мин) модуль упругости при растяжении практически не изменяется. Этапу самопроизвольного удлинения (1–4 мин) соответствует возрастание E , максимальной величине L – максимальное значение модуля, а эта-

Изменение физико-механических характеристик нитей из высокомолекулярного ДАЦ под воздействием паров активных сред

Сорбционная среда	Время обработки, мин	$L - 100, \%$	T , текс	P_0 , сН/текс	$l_0, \%$	E , сН/текс
–	–	–	25	6.6 ± 0.8	30 ± 4	22
Нитрометан	0.85	+40 (удлинение)	18	16.0 ± 0.3	55 ± 1	29
	1.50	± 40 (сокращение)	24	11.5 ± 0.4	53 ± 2	22
–	–	–	40	8.0 ± 0.7	33 ± 4	24
Нитрометан : вода	1.00	+35	26	9.6 ± 0.4	65 ± 4	15
	1.50	+40	26	10.5 ± 0.3	50 ± 2	21
	2.00	+40	26	13.4 ± 0.2	44 ± 2	31

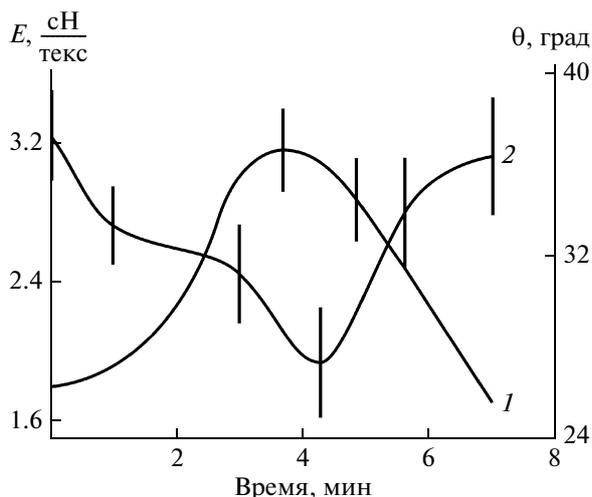


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при растяжении (1) и краевого угла отекания воды (2) от времени обработки в парах нитрометана для нитей из ДАЦ.

пу сокращения удлинившейся в парах нити — снижение E . Экстремальная зависимость модуля упругости согласуется с нашими представлениями о механизме взаимодействия мезофазогенного растворителя нитрометана с уксуснокислым эфиром целлюлозы [8–10, 13, 14, 20]. Отметим, что относительная прочность, длина при разрыве и соответственно модуль упругости при растяжении — относительные характеристики прочности вещества, составляющего материал нити, т.е. ацетата целлюлозы.

Данные рис. 3, рис. 4а и таблицы наглядно показывают, что как удлинение нити в парах активной среды, так и ее сокращение после увеличения линейных размеров образца связаны с протеканием в полимерной матрице ориентационных процессов. Образцы нити, извлеченные из паровой среды и на этапе удлинения, и на этапе сокращения, характеризуются высокой степенью ориентационной упорядоченности. Если этап самоудлинения связан, очевидно, с разворачиванием и удлинением макроцепей (что, естественно, должно приводить к росту модуля при растяжении), то этап самосокращения (с учетом высокой степени ориентационного порядка полимерной матрицы у модифицированных образцов) — с изменениями конформации спирализующихся макромолекул [8]. Последние выражаются в снижении значения модуля. Заметим, что подобный эффект был отмечен при исследовании физико-механических показателей индивидуальных волокон сизаля в зависимости от угла спирали [27, С. 186].

Таким образом, процесс самопроизвольного деформирования образца в парах мезофазогена на микроскопическом уровне мы связываем со стремлением относительно симметричных вытя-

нутых клубков приобрести конформацию анизометрической (неравновесной) спирали (этап удлинения образца) с последующим сжатием вытянутых спирализованных молекул и их более компактной упаковкой (этап сокращения образца) [8, 20].

В эту концепцию укладываются и результаты определения краевого угла θ отекания воды для исходных и модифицированных в парах нитрометана нитей. Его зависимость от времени обработки образца (рис. 5, кривая 2) антибатна кривой самопроизвольной деформации (рис. 1, кривая 1) и кривой изменения модуля упругости при растяжении (рис. 5, кривая 1). Известно, что краевой угол отекания проявляет высокую чувствительность к различиям в структуре материала поверхности образца. Краевой угол θ воды на поверхности исходной нити составляет $\sim 37^\circ$. Изменение угла θ образцов, претерпевших самодеформирование в парах модифицирующей жидкости, не может быть объяснено изменением шероховатости поверхности нити, поскольку шероховатость поверхности улучшает смачивание, а модифицированные образцы (в отличие от исходных) имеют значительно более ровную поверхность. Эффекты смачивания жидкостью твердой поверхности определяются соотношением сил межмолекулярных взаимодействий в твердой и жидкой фазах, а также межфазными взаимодействиями. Вполне возможно, что структурные перестройки в полимере под влиянием активной среды приводят к формированию поверхностного слоя, взаимодействие макромолекул которого с молекулами воды сильнее, чем у поверхности контрольного образца.

В работах [7, 9] было показано, что самопроизвольное удлинение нитей из ДАЦ возрастает до 200–220%, если в качестве обрабатывающей паровой среды использовать смесь нитрометана с водой (при прочих равных условиях). Так как максимальная величина самоудлинения в парах смеси нитрометан : вода достигалась при объемном соотношении компонентов 1 : 9, для проведения экспериментов с нитью из высокомолекулярного ДАЦ мы использовали такой же состав жидкости.

Кинетика спонтанного изменения линейных размеров нити из высокомолекулярного ДАЦ с линейной плотностью 40 текс в парах среды, образованной смесью нитрометан : вода состава 1 : 9, при $T = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, представленная на рис. 1 (кривая 3), характеризуется наличием индукционного периода и этапа самоудлинения. В отличие от самодеформирования нитей высокомолекулярного ДАЦ в парах нитрометана после достижения максимальной величины L возврата удлинившейся нити к исходной длине не происходит. Нить какое-то время остается в провисшем состоянии, а затем разрывается. Не изменяется и

величина максимального удлинения: последнее практически такое же, как у образца, обработанного в среде паров индивидуального нитрометана (рис. 1, кривая 1).

Для нити из высокомолекулярного ДАЦ, модифицированной парами смеси нитрометан : вода = 10 : 90 (как и при обработке в парах нитрометана), наблюдается самоудлинение при достижении температурной области расстекловывания полимера (рис. 3, кривая 4).

Инициирование ориентационных процессов в полимерной матрице под воздействием паров водно-органической смеси подтверждает и диаграмма нагрузка—удлинение (рис. 4б). Начальный участок деформационных кривых, обусловленный изменениями валентных углов и межатомных связей под действием растягивающей силы, практически одинаков для исходных нитей и нитей, обработанных парами смеси нитрометана с водой. Однако модифицированные образцы обладают большими по сравнению с контролем значениями разрывной нагрузки и удлинения при разрыве (рис. 4б; таблица). Модуль упругости при растяжении при увеличении времени обработки образца в парах сначала несколько снижается, а затем возрастает (таблица).

Итак, поглощение полимером паров нитрометана и паров среды, образованной его 10%-ным водным раствором, приводит к формированию в исследованных образцах высокоориентированных надмолекулярных структур. Однако при использовании смеси нитрометан : вода = 10 : 90 эффект самоориентации выражен слабее. Наличие большого количества воды в сорбате, по-видимому, нарушает тот многоступенчатый процесс структурообразования при взаимодействии паров растворителей с полисахаридом, вероятный механизм которого был обсужден выше. Индивидуальный мезофазогенный растворитель (нитрометан), используемый как сорбат, находясь в паробразном состоянии, выполняет вполне определенную роль: разрывает межмолекулярные контакты и освобождает макромолекулы. Последние в силу своей природной жесткости и приобретенной подвижности стремятся к термодинамически выгодным для ацетатов целлюлозы вытянутым конформациям, а также образовать ориентированные структуры и т.д., что объясняет процессы самопроизвольного удлинения и сокращения образцов. Однако наличие воды в сорбате накладывает свой отпечаток на специфические взаимодействия, создавая благоприятные условия не только для вытягивания и ориентации макромолекул, но и для обычной (не селективной) сольватации функциональных групп полимера. Следствием этого, возможно, и является отсутствие этапа самосокращения удлинившегося в парах анизометрического образца.

Отдельного обсуждения заслуживает, на наш взгляд, явление трехстадийного циклического деформирования моноволокна из высокомолекулярного ДАЦ в газовой фазе нитрометана (рис. 2). Отметим, что подобный эффект не наблюдается для промышленных моноволокон из ДАЦ [8] и высокомолекулярного ДАЦ. Исследованный в настоящей работе образец моноволокна в силу специфики его формирования в лабораторных условиях имел более высокую линейную плотность (4 текс), чем промышленные моноволокна из ДАЦ и высокомолекулярного ДАЦ (0.42 и 0.13 текс соответственно). Значительная толщина образца, по-видимому, предопределяет особенности кинетики диффузии молекул нитрометана в матрице высокомолекулярного ДАЦ и соответственно кинетики его спонтанного деформирования. На начальном этапе основное количество продиффундировавшего сорбата, вероятно, накапливается в поверхностном слое моноволокна. Это приводит к специфической сольватации групп ОН и, следовательно, к ориентационному упорядочению с последующей конформационной подстройкой лишь части макроцепей полимера в поверхностном слое образца. Результатом такой подстройки является, по-видимому, первый цикл удлинение—сокращение, на котором (с учетом реализуемой относительно небольшой величины максимального удлинения) происходит релаксация лишь части внутренних напряжений, зафиксированных в полимерной системе при формировании моноволокна. На втором и третьем циклах деформирования дальнейшая диффузия молекул сорбата внутрь образца снимает кинетические помехи для оставшейся части неориентированных макромолекул и создает условия для их перехода к состоянию с минимальной свободной энергией. Таким образом, образец постепенно, цикл за циклом стремится к равновесному состоянию, последовательно удлиняясь и сокращаясь в изобарно-изотермических условиях. Степень достижения ориентационного порядка и происшедших конформационных перестроек определяет период зарегистрированных “пульсаций”. Повышению величины максимального удлинения в каждом последующем цикле удлинение—сокращение, вероятно, способствует предшествующая ему частичная ориентация (отбор ориентированных доменов) полимера.

Выражаем глубокую признательность А.Н. Озерину, А.Е. Чалых, В.Г. Куличихину, В.Н. Кулезневу, Л.Б. Бойнович, принявшим активное участие в обсуждении описанных необычных эффектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1. P. 60; P. 73.

2. Фридман О.А., Наймарк Н.И., Малинин Л.Н., Владимиров Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 512.
3. Калашник А.Т., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 22. № 10. С. 2302.
4. Бельникевич Н.Г., Болотникова Л.С., Эдилян Э.С., Бресткин Ю.В., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 7. С. 485.
5. Бельникевич Н.Г., Бресткин Ю.В., Волосатов В.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 119.
6. Тимофеева Г.Н., Толкунова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 869.
7. Тимофеева Г.Н., Проценко Н.В., Федусенко И.В. // Хим. волокна. 1989. № 2. С. 13.
8. Шиповская А.Б., Шмаков С.Л., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 5. С. 801.
9. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Хим. волокна. 2006. № 1. С. 13.
10. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Инж.-физ. журн. НАН Беларуси. 2006. Т. 79. № 1. С. 139.
11. Aharoni S.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1980. V. 56. № 7. P. 237.
12. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т.49. № 11. С. 1959.
13. Шиповская А.Б., Казмичева О.Ф., Тимофеева Г.Н. // Биофизика. 2006. Т. 51. № 2. С. 256.
14. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1237.
15. Тимофеева Г.Н., Тульгук З.Д., Проценко Н.В., Аверьянова В.М., Толкунова Е.В., Гольбина Т.Г. Пат. 1330221 Россия // Б.И. 1987. № 30.
16. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Сб. докл. Междунар. симп. восточно-азиатских стран по полимерным композиционным материалам и передовым технологиям "Композиты XXI века". Энгельс: Изд-во Саратовского гос. техн. ун-та, 2005. С. 384.
17. Тимофеева Г.Н., Федусенко И.В., Гольбина Т.Г., Тульгук З.Д., Былинкина Н.Н. Пат. 1331914 Россия // Б.И. 1987. № 31.
18. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 693.
19. Шиповская А.Б., Гегель Н.О., Щеголев С.Ю., Тимофеева Г.Н. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 3. С. 19.
20. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н., Гегель Н.О., Щеголев С.Ю. // Матер. Междунар. междисциплинарной науч. конф. "Синергетика в естественных науках". Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 2008. С. 178.
21. Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH, 1988.
22. Moor W.R., Schuttleworth J. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 132. № 1. P. 89.
23. Vuntjakov A.S., Averyanova V.M. // J. Polym. Sci. C. 1972. № 38. P. 109.
24. Папков С.П., Куличихин В.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
25. Папков С.П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986.
26. Калашник А.Т., Папков С.П. // Хим. волокна. 1985. № 3. С. 43.
27. Fibre Structure / Ed. by J.W.S. Hearle, R.H. Peters. Manchester; London: Textile Inst., 1969.

УДК 541.64:539.2:547.458.81

ПРОЯВЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ

© 2010 г. Н. А. Якунин*, А. Е. Завадский**, Е. Н. Якунина*, А. П. Морыганов*

* Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

** Ивановский государственный химико-технологический университет
153460 Иваново, ул. Ф. Энгельса, 7

Поступила в редакцию 11.01.2009 г.

Принята в печать 02.06.2009 г.

На основе сопоставительного анализа характеристик надмолекулярной структуры сухих и набухших хлопковых волокон проведена дифференциация доступных для воды структурных областей. Показано, что выявленные особенности десорбции воды из хлопковой целлюлозы (крайняя замедленность конечной стадии, наличие остаточной влаги) связаны с удалением воды, которая локализована в дезорганизованных при сушке участках кристаллической фазы. Факт неполного удаления влаги из хлопковых волокон при $T < 325$ К интерпретирован с позиций прекращения молекулярной подвижности в микроокружении сорбционных центров, находящихся в дефектах кристаллитов, на конечной стадии десорбционного процесса. Установлен существенный вклад процесса рекристаллизации дезорганизованных участков поверхностного слоя кристаллитов в тепловой эффект взаимодействия воды с хлопковой целлюлозой в области низкого содержания влаги.

ВВЕДЕНИЕ

Существование хлопковой целлюлозы и воды в природных условиях как компонентов неравновесной системы делает закономерным тот факт, что структура данного биополимера в набухшем состоянии наиболее равновесна и характеризуется наибольшим содержанием кристаллической фазы и минимальной дефектностью [1, 2]. Именно это состояние целлюлозы целесообразно использовать в качестве исходного при описании структурных изменений, происходящих при варьировании влагосодержания [2, 3].

Потеря влаги хлопковыми волокнами в ходе переработки приводит к возникновению в аморфных областях усадочных напряжений [1, 4], которые способны также оказывать деформирующее воздействие на граничный слой кристаллической фазы. Методом РСА показано, что при сушке волокон часть поверхностного слоя кристаллитов переходит сначала в дефектное, а затем в аморфное состояние [2, 3].

В отдельных публикациях обсуждается возможность существования в целлюлозе мезоморфных образований, занимающих по структурной организации промежуточное положение между аморфными и кристаллическими областями [5–7]. Однако причины их возникновения, места дислокации в целлюлозной матрице и характер

существования практически не изучены. С нашей точки зрения есть основания полагать, что формирование указанных промежуточных образований может происходить в процессе сушки хлопковых волокон.

Цель настоящей работы — количественная оценка структурной микронеоднородности хлопковых волокон, возникающей в ходе их высушивания при 293 К, и выявление ее взаимосвязи с некоторыми особенностями сорбционно-десорбционного поведения целлюлозы в области низкого содержания влаги.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила хлопчатобумажная ткань, прошедшая полный цикл очистки (щелочную отварку и беление).

Рассеяние рентгеновских лучей исследуемыми объектами анализировали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$, выделенного сбалансированными Ni- и Со-фильтрами. Съёмку осуществляли по схеме “на просвет” при одновременном повороте образца и детектора излучения (схема $\theta-2\theta$). Компактные плоские образцы получали путем прессования дисков ткани при давлении 400 МПа, обеспечивающем максимально возможную ориентацию волокон в образцах и возможность надежного сравнительного анализа [8]. Исследуемые препа-

E-mail: nay@isc-ras.ru (Якунин Николай Александрович).

Изменение параметров надмолекулярной структуры хлопковых волокон при высушивании (293 К)

Состояние волокна	Степень кристалличности, %	Содержание аморфных областей, %	Поперечный размер кристаллитов, нм
Набухшее*	78.0 ± 0.8	22.0 ± 0.8	6.80 ± 0.10
Сухое	69.0 ± 0.7	31.0 ± 0.7	5.61 ± 0.08

* Соответствует пределу совместимости исследуемых волокон с водой при 293 К (194 мг/г).

раты помещали в герметичную ячейку, закрепленную на гониометрической приставке для вращения объектов и усреднения интенсивности дифракции.

Приведение параметров дифракции к единой шкале измерений осуществляли путем нормализации по интенсивности рассеяния эталоном и оптической плотности целлюлозы в образцах [2, 9].

Степень кристалличности исходного сухого образца определяли по нормализованной интегральной величине диффузного гало с помощью внешнего эталона, обеспечивающего сферическую симметрию рассеяния [8]. В случае увлажненных препаратов степень кристалличности находили методом сравнения [10]. При этом для расчета использовали интегральную величину рассеяния кристаллитами в диапазоне углов дифракции $2\theta = 18.5^\circ - 26.5^\circ$, которую определяли согласно работе [11], а в качестве образца с известной кристалличностью применяли высушенную ткань.

Поперечные размеры кристаллитов целлюлозы находили аналогично [2].

Десорбционные измерения проводили методом вакуумной гравиметрии с помощью кварцевой пружины.

Интегральные тепловые эффекты взаимодействия хлопковых волокон с водой при 293 К определяли на жидкостном адиабатическом калориметре, конструкция которого, а также методики подготовки образцов и проведения измерений описаны в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционные процессы в целлюлозе традиционно рассматривают в рамках двухфазной модели ее строения, представляя надмолекулярную структуру этого биополимера в виде совокупности сорбирующих аморфных областей и не доступных для реагентов кристаллитов. Однако учета только одного параметра — степени кристалличности — недостаточно для объяснения многих особенностей сорбционно-диффузионного поведения целлюлозы в процессах взаимодействия с водой.

В таблице приведены экспериментальные значения параметров надмолекулярной структуры

исследуемых волокон в различном состоянии. Важным моментом анализа явился выбор в качестве исходной точки не сухого, как обычно принято, а набухшего состояния хлопковой целлюлозы, в котором структура наиболее равновесна [2]. При высушивании волокон содержание аморфных областей целлюлозы возрастает в 1.4 раза (на 9%) и достигает 31%. С учетом полученных ранее результатов [2, 3] можно утверждать, что наблюдаемый прирост связан с аморфизацией поверхностного слоя кристаллитов. По особенностям структурной организации такие участки, в которых строгий трехмерный порядок нарушен только в условиях воздействия внутренних напряжений, могут отличаться от аморфных областей, формируемых в природных условиях. Для обозначения структурной специфики данных образований вполне оправдан термин “рентгеноаморфные”. Их наличие обуславливает существование структурной микронеоднородности сухой хлопковой целлюлозы даже в пределах аморфной фазы.

Под действием усадочных напряжений увеличивается также дефектность кристаллитов [2, 3]. Отмеченные выше явления (аморфизацию и снижение степени совершенства поверхностного слоя кристаллитов) можно охарактеризовать как процесс дезорганизации кристаллической фазы, приводящий к частичной потере в ней строгого трехмерного порядка. Соответственно образующиеся при сушке “рентгеноаморфные” образования и дефекты кристаллитов можно в совокупности рассматривать как дезорганизованные участки кристаллической фазы. На наш взгляд, в количественном отношении процесс потери дальнего порядка в ходе сушки наиболее полно отражает изменение поперечного размера кристаллитов L_{002} , чувствительного как к варьированию содержания кристаллитов, так и к их дефектности. Возможность такой количественной оценки определяется также специфическими особенностями строения кристаллической решетки целлюлозы, в которой действие приложенных напряжений может максимально проявляться в направлении, перпендикулярном плоскости 002 [2, 3].

Расчет по данным таблицы показывает, что после высушивания поперечный размер кристаллитов уменьшается на 17.5%. С учетом степени кри-

сталличности набухшей хлопковой целлюлозы (78.0%) и описанных выше особенностей ее кристаллической решетки такое изменение L_{002} должно соответствовать снижению содержания кристаллитов в полимере по крайней мере на 13.9%. Именно эта величина (определенная с точностью $\pm 0.4\%$) характеризует содержание в высушенной хлопковой целлюлозе дезорганизованных участков кристаллической фазы. Поскольку “рентгеноаморфные” образования составляют 9%, на долю дефектов кристаллитов приходится 4.9%.

Таким образом, возможна более тонкая дифференциация структурных образований в сухой хлопковой целлюлозе по сравнению с традиционным делением на аморфные и кристаллические области. С нашей точки зрения, из общего содержания аморфной фазы (31%) целесообразно выделить в качестве самостоятельных структурных образований “рентгеноаморфные” участки (9%), а в кристаллической фазе (69%) – ее дефектную часть (4.9%). При таком рассмотрении суммарное содержание в сухих волокнах областей, которые характеризуются отсутствием строгого трехмерного порядка и вследствие этого являются доступными для воды, составляет $35.9 \pm 1.1\%$. Эта величина хорошо согласуется с количественной оценкой доступной части водородных связей хлопковой целлюлозы методом ИК-спектроскопии дейтерированных препаратов (35–40%) [5].

В области низкого содержания влаги каждым элементарным звеном целлюлозы связывается одна молекула воды [13], что обеспечивает возможность удобного перехода от структурных характеристик доступности полимера к сорбционным (и наоборот). Расчет по формуле: $m_{св.в} = M_{в} f 1000 / M_{ц}$ ($m_{св.в}$ – количество прочно связанной волокнами воды (мг/г), $M_{в}$ и $M_{ц}$ – ММ воды и целлюлозы, f – доля доступных для воды структурных участков полимера) показал, что общее количество воды, которое может быть локализовано в доступных областях сухой хлопковой целлюлозы, составляет около 39.9 ± 1.2 мг/г. Аналогичный расчет для дезорганизованных участков кристаллической фазы целлюлозы (13.9%) дает количество прочно связываемой ими воды 15.4 ± 0.5 мг/г.

На рис. 1 приведена изотерма десорбции паров воды из волокон при 293 К. Путем стандартной обработки начального участка изотермы в координатах уравнения БЭТ [14] определена сорбционная емкость сухой хлопковой целлюлозы по БЭТ, которой в современных сорбционных теориях придается смысл величины, пропорциональной суммарной концентрации доступных для воды первичных центров сорбции в полимере [15]. Значение данной характеристики составило 40.5 мг/г, что хорошо соответствует оценке коли-

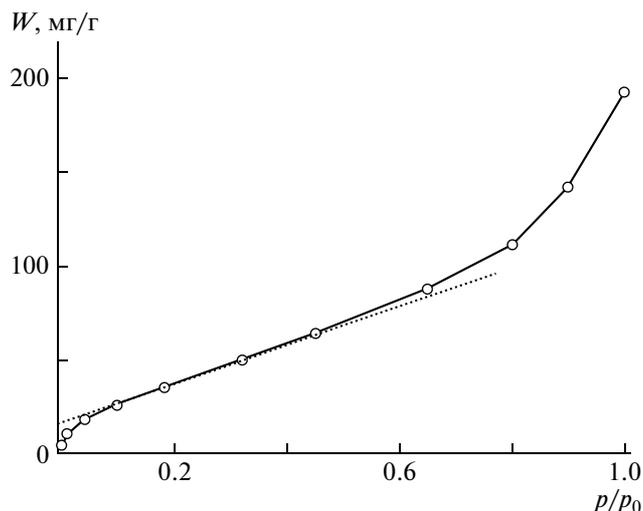


Рис. 1. Изотерма десорбции воды из хлопковых волокон при 293 К.

чества прочно связываемой воды, сделанной выше на основе данных РСА.

Предполагаемые различия в структурной организации доступных надмолекулярных образований хлопковой целлюлозы должны отражаться на характеристиках их сорбционного взаимодействия с водой. Особенно явно это должно проявляться в той области изотерм, где осуществляются поглощение и массоперенос локализованной воды, т.е. при низком содержании влаги в полимере.

Кинетическая кривая сушки исследуемых волокон при 293 К представлена на рис. 2. Подобные кривые (в сочетании с кривыми изменения температуры образца) используются для определения различных форм сорбированной полимерами влаги [16]. Однако для области влагосодержания хлопка (менее 40 мг/г), соответствующей наиболее прочному связыванию влаги, количественных оценок не проводилось. Отмечалась лишь крайняя замедленность конечной стадии десорбции. Между тем ее начало даже по кривой убыли массы можно определить с большой точностью. Оно соответствует влагосодержанию волокон около 16 мг/г, что коррелирует с количеством воды, прочно связываемой дезорганизованными участками кристаллической фазы, оцененным из данных РСА (15.4 ± 0.5 мг/г). Исходя из этого, можно полагать, что положение указанной точки позволяет разделять периоды удаления прочно связанной влаги из различных надмолекулярных образований: 40–16 мг/г из аморфных областей, менее 16 мг/г – из дезорганизованных участков кристаллической фазы.

В последнюю очередь вода будет удаляться из дефектов поверхностного слоя кристаллитов, которые характеризуются максимальной упорядо-

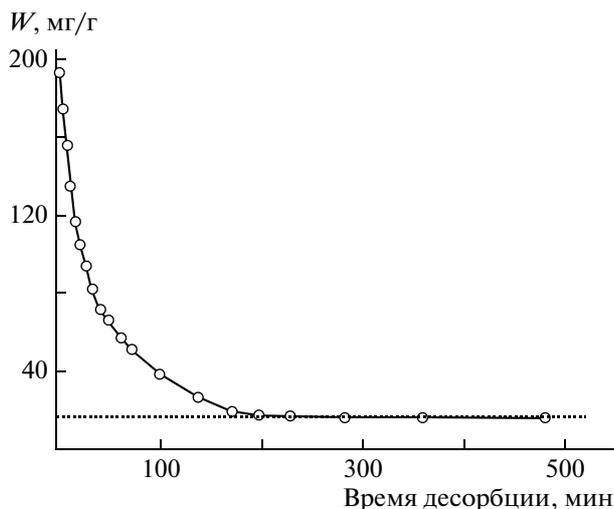


Рис. 2. Кинетическая кривая десорбции воды из хлопковых волокон при 293 К.

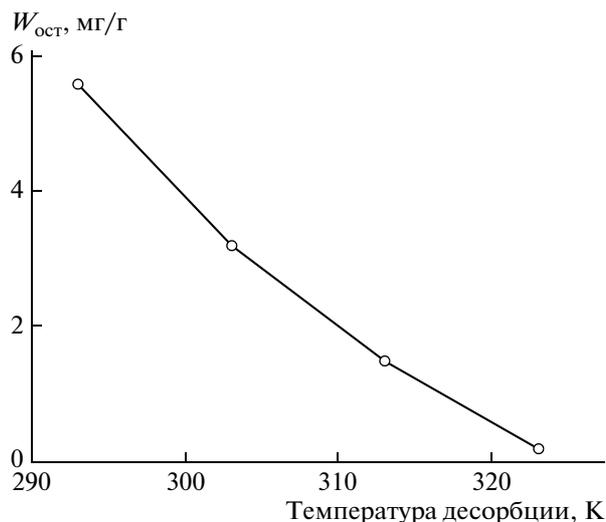


Рис. 3. Зависимость количества остаточной влаги в хлопковых волокнах от температуры десорбции.

ченностью среди доступных структурных образований. Анализ результатов десорбционных измерений, проведенных в условиях длительного вакуумирования образца над оксидом фосфора при разной температуре (рис. 3), показал, что при $T < 325$ К вода из волокон удаляется не полностью. В этой связи уместно отметить, что для указанного диапазона температур десорбционная ветвь изотерм влагопоглощения хлопковой целлюлозой должна проходить выше сорбционной даже при нулевой упругости водяного пара, хотя практически всегда они изображаются исходящими из одной точки.

Наличие в высушенных полимерных материалах “остаточной” влаги объясняют иногда образованием при десорбции замкнутых пор, выполняющих по отношению к молекулам воды роль структурных “ловушек” [16]. С нашей точки зрения, наблюдаемое явление целесообразно рассматривать с позиций кинетического подхода, согласно которому выход молекулы воды из полимерного сорбционного центра обусловлен возможностью структурных перестроек его микроокружения. Вероятность их осуществления определяется уровнем молекулярной подвижности в соответствующих надмолекулярных образованиях. Таким образом, прекращение диффузии воды в конце процесса десорбции следует связывать с “замораживанием” молекулярной подвижности в дефектах поверхностного слоя кристаллитов, в результате чего исчезают кинетические предпосылки для массопереноса оставшихся молекул воды.

В рамках данного подхода представленная на рис. 3 кривая при перестановке осей координат может быть рассмотрена как зависимость температуры релаксационного перехода в дефектах по-

верхностного слоя кристаллитов от содержания воды в волокнах. Существенное влияние малого количества воды на температуру перехода объясняется селективностью сорбционного заполнения рассматриваемых структурных образований уже в области низкого содержания влаги в хлопковой целлюлозе. Дезорганизованная часть кристаллитов относится к неравновесным участкам структуры, локализация молекул воды в которых, как известно [14], вносит преобладающий вклад в общую величину сорбции на начальном участке изотермы. Экстраполяция ее линейного участка (рис. 1, показано пунктиром) к оси влагосодержания волокон позволила установить, что величина локализованной сорбции составляет 15.2 мг/г, что близко к приведенному выше количеству прочно связанной воды в дезорганизованных участках кристаллической фазы.

Экстраполяция зависимости, представленной на рис. 3, на нулевое влагосодержание волокон позволила определить температуру релаксационного перехода в дефектных участках кристаллитов. Ее значение для сухого состояния целлюлозы составило около 325 К. В аморфных и “рентгеноаморфных” участках переход подобного типа должен проявляться соответственно при более низкой температуре.

Существование структурной микронеоднородности в высушенной целлюлозе позволяет объяснить наличие нескольких релаксационных переходов в интервале 253–328 К. Например, методом дилатометрии в сульфитной целлюлозе обнаружено проявление переходов вблизи 273, 303 и 323 К [17]. Многими методами исследования установлено, что за релаксационный переход в диапазоне 253–273 К ответственны аморфные области целлюлозы [17–19]. Соответственно ре-

лаксационные переходы при более высоких температурах следует соотносить с “рентгеноаморфными” образованиями и дефектами кристаллитов, обладающих более высокой степенью упорядоченности по сравнению с аморфными участками.

На рис. 4 приведена зависимость величины теплового эффекта взаимодействия хлопковых волокон с водой ΔH при 293 К от их влагосодержания W . Величина ΔH определяется совокупностью протекающих энергетических процессов. В их число входят гидратация функциональных групп (экзо-эффект) в доступных структурных областях, рекристаллизация дезорганизованных при сушке участков поверхностного слоя кристаллитов (экзо-эффект), дегидратация гидроксильных групп (эндо-эффект) у фрагментов цепи, вновь встраивающихся в совершенствующуюся кристаллическую решетку в ходе увлажнения. В начальной области кривой резко уменьшается величина ΔH . Изменение характера зависимости $\Delta H - f(W)$ происходит при влагосодержании волокон около 17–18 мг/г. Основываясь на результатах рентгенографических измерений [2, 11], можно полагать, что указанное явление обусловлено различиями в интенсивности процессов рекристаллизации на разных участках изотермы. Начальная стадия увлажнения волокон сопровождается более резким по сравнению с другими диапазонами влагосодержаний увеличением интегральной интенсивности рассеяния кристаллитами [2], свидетельствующим о значительном повышении содержания последних. Так, степень кристалличности хлопковых волокон при достижении влагосодержания 12.5 мг/г возрастает на 3.5% [11]. Серьезные изменения надмолекулярной структуры при малых влагосодержаниях волокон обусловлены тем, что их протекание инициируется главным образом не растворением воды в аморфных областях, а, как указывалось выше, селективным поглощением (или удалением) влаги непосредственно дезорганизованными участками кристаллической фазы. При этом уровень структурных перестроек будет значительно выше, чем в случае растворения воды только в аморфных зонах (при $W > 18$ мг/г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование подтвердило возможность существования в высушенной при 293 К хлопковой целлюлозе метастабильных структурных образований, которые, как и аморфные области, доступны для воды, но обладают более высокой упорядоченностью. Их содержание в целлюлозе сопоставимо по величине с объемом аморфных областей. Поэтому их существование заметно в сорбционно-диффузионном поведении полимера.

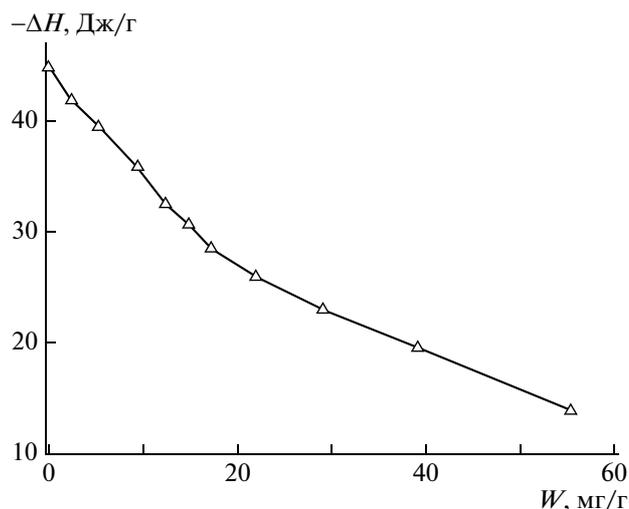


Рис. 4. Зависимость теплового эффекта взаимодействия хлопковых волокон с водой при 293 К от влагосодержания.

Важно отметить, что структурные перестройки в поверхностном слое кристаллитов в повторяющихся циклах увлажнение–сушка в значительной степени меняют свою дислокацию, т.е. носят статистический характер. Выявленные закономерности трансформации кристаллической структуры целлюлозы в ходе высушивания были использованы для интерпретации ряда особенностей ее поведения в химических реакциях [20].

Весьма перспективным может быть проведение исследований по установлению взаимосвязи между реакционной способностью высушенной целлюлозы и параметрами ее надмолекулярной структуры. Существенное влияние условий сушки на последние установлено в работе [21].

Учет микронеоднородности структуры целлюлозных материалов может оказаться также полезным при выяснении молекулярной природы релаксационных переходов в целлюлозе, трактовка многих из которых до настоящего времени носит дискуссионный характер. Факт расщепления релаксационных переходов в определенных температурных областях может быть связан с возможностью “размораживания” однотипных молекулярных движений в разных структурных образованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иоелович М.Я. // Химия древесины. 1991. № 3. С. 13.
2. Якунин Н.А., Завадский А.Е., Морыганов А.П. // Высокмолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 5. С. 767.
3. Якунин Н.А., Завадский А.Е. // Хим. волокна. 2004. № 6. С. 57.

4. *Аким Э.Л.* // Научные основы химической технологии углеводов. М.: ЛКИ, 2008. Гл. 7. С. 265.
5. *Март J.* // Cellulose and Cellulose Derivatives / Ed. by N.M. Bikales, L. Segal. New York: Wiley, 1971. V. 4. P. 91.
6. *Петропавловский Г.А.* Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988.
7. *Гордеев М.Е., Масленников А.С., Иоелович М.Я., Грунин Ю.Б.* // Химия древесины. 1991. № 3. С. 24.
8. *Завадский А.Е.* // Хим. волокна. 2004. № 6. С. 28.
9. *Завадский А.Е.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 1. С. 46.
10. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1.
11. *Якунин Н.А., Завадский А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1023.
12. *Якунин Н.А., Баранов А.В., Морыганов А.П., Мельников Б.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 660.
13. *Папков С.П., Файнберг Э.З.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
14. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
15. *Клюев Л.Е., Гребенников С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 2053.
16. *Луцык Р.В., Малкин Э.С., Абаржи И.И.* // Тепло-массообмен при обработке текстильных материалов. Киев: Наукова думка, 1993.
17. *Кайминь И.Ф., Иоелович М.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 10. С. 764.
18. *Гумеров Ф.М., Силаев В.А., Сопин В.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 627.
19. *Борисова Т.И., Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2031.
20. *Якунин Н.А., Якунина Е.Н., Морыганов А.П.* // Хим. волокна. 2008. № 6. С. 33.
21. *Сарымсаков А.А., Сайжиев Т.С., Рашидова С.Ш., Никонович Г.В., Бурханова Н.Дж., Югай С.М., Юнусов М.Ю.* // Хим. волокна. 2003. № 6. С. 21.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© 2010 г. Э. В. Прут*, Д. В. Петрушенко**, Т. И. Мединцева*, Д. П. Шашкин*

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

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 30.07.2008 г.

Принята в печать 18.12.2008 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы структура, плавление и кристаллизация изотактического полипропилена в присутствии компонентов серосодержащей вулканизирующей системы, используемой при получении термопластичных вулканизатов: серы, оксида цинка, стеариновой кислоты, альтакса и тиурама. Найдено, что добавление оксида цинка приводит к образованию β-фазы полипропилена, при этом ее содержание зависит от концентрации зародышеобразователя. Предварительная термическая обработка образца существенно влияет на формирование β-полипропилена. Добавление в полипропилен остальных соединений в изученных концентрациях практически не изменяет его структуру. Установлено, что с ростом содержания β-фазы увеличиваются модуль упругости полипропилена и удлинение при шейкообразовании, а значения предела прочности, удлинения, соответствующего пределу текучести, и удлинения при разрыве уменьшаются.

В настоящее время рынок испытывает потребность в материалах, обладающих широким диапазоном эксплуатационных свойств и повышенной эффективностью технологического процесса производства. Подобного рода материалами являются термопластичные вулканизаты (ТПВ) на основе изотактического ПП и эластомеров [1, 2]. Термопластичные вулканизаты, полученные методом динамической вулканизации, при котором сшивание эластомера происходит в процессе его смешения с расплавом термопласта, сочетают в себе механические свойства резины при обычной температуре со способностью к переработке, характерной для линейных термопластичных полимеров выше их температуры плавления.

В работе [3] при изучении структуры и свойств ТПВ на основе ПП и тройного этиленпропилендиенового эластомера было показано, что наряду с образованием основной α-формы ПП происходит частичное формирование его β-модификации. Данный эффект наблюдается только при динамической вулканизации смесей в присутствии серосодержащей вулканизирующей системы (ВС),

состоящей из серы, оксида цинка, стеариновой кислоты, ди(2-бензтиазолил)дисульфида (альтакса) и тетраметилтиурамдисульфида (тиурама), и отсутствует в невулканизованных смесях. Следовательно, тройной этиленпропилендиеновый эластомер не проявляет β-зародышеобразующего действия в процессе кристаллизации ПП.

Установлено также, что частичное образование β-фазы наблюдается непосредственно при добавлении ВС в ПП. При этом изменяются его деформационные свойства и повышается температура кристаллизации [3].

Цель настоящей работы – выяснить влияние каждого из компонентов серосодержащей ускорительной системы на структуру, теплофизические и механические свойства изотактического ПП, являющегося матрицей в ТПВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран изотактический ПП марки 21030-16 (Россия) с $M_n = 7.7 \times 10^4$ и $M_w = 3.4 \times 10^5$, плотностью 0.907 г/см³, степенью кристалличности 55%, температурой плавления 165°C, показателем текучести расплава 2.3 г/10 мин (190°C, 2.16 кг).

В работе изучали структуру и свойства ПП в присутствии серы (в количестве 0.3 и 3.0 мас. ч./100 мас. ч. ПП), оксида цинка (0.8 и

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12048-офи).

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

Таблица 1. Влияние концентрации зародышеобразователей на содержание β -формы ПП

Концентрация добавки, мас. ч.	Содержание β -формы ПП	
	k , %	k^* , %
ПП + оксид цинка		
0.8	19.5	12.0
7.5	35.5	43.5
ПП + ВС		
2.0	14.8	14.7
17.0	45.3	32.2

Примечание. Значение k определено по формуле (1); k^* – по площади пиков.

7.5 мас. ч.), стеариновой кислоты (0.3 и 3.0 мас. ч.), альтакса (0.08 и 0.75 мас. ч.) и тиурама (0.25 и 2.20 мас. ч.). Концентрация веществ была выбрана в соответствии с рецептурой исследованных в работе [3] ТПВ.

Введение указанных веществ в расплав ПП осуществляли в смесителе закрытого типа “Grabender” при 190°C в течение 10 мин и скорости вращения роторов 100 об/мин.

Полученный материал прессовали в виде пластин толщиной 0.3 мм при 190°C и давлении 10 МПа в течение 10 мин с последующим охлаждением их водой.

Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М (никелевый фильтр, съемка на просвет). Использовали монохроматическое медное излучение с длиной волны 0.1542 нм.

Содержание β -формы k определяли согласно соотношению, приведенному в работе [4]:

$$k = \frac{H\beta_1}{H\beta_1 + (Ha_1 + Ha_2 + Ha_3)}, \quad (1)$$

где Ha_1 , Ha_2 и Ha_3 – высоты трех интенсивных экваториальных пиков (110), (040) и (130) α -формы, $H\beta_1$ – высота интенсивного пика (300) β -формы при $d = 0.5495$ нм.

Для исследования теплофизических характеристик использовали прибор ДСМ-10м. Калибровку калориметра проводили по индию, олову и цинку. Навеска образцов составляла 2–6 мг.

Одноосное растяжение образцов в виде двусторонних лопаток с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм проводили при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения верхнего траверса 50 мм/мин на испытательной машине “Инстрон-1122”. Из диаграмм деформации определяли модуль упругости E по начальному участку кривой; предел текучести σ_y и удлинение ϵ_y , соответствующие максимуму пика текучести; минимальное напряжение после

образования шейки σ_m (нижний предел текучести) и соответствующее этому напряжению удлинение ϵ_m , предел прочности σ_b и удлинение при разрыве ϵ_b . Напряжение рассчитывали на начальное сечение образца. Результаты усредняли по 10–12 образцам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы исходного полимера и ПП с добавлением некоторых компонентов ВС. На рентгенограмме ПП (рис. 1, кривая 1) присутствуют пики, характерные для его α -модификации с межплоскостными расстояниями $d = 0.6329$ (110), 0.5285 (040), 0.4812 нм (130) и дублет с $d = 0.4231$ (111) и 0.4088 нм (131 и 041) [2].

Добавление серы в ПП не изменяет его кристаллическую структуру – на дифрактограммах видны только рефлексы α -модификации (рис. 1, кривая 2). Аналогичная картина прослеживается и в присутствии стеариновой кислоты, альтакса и тиурама.

На дифрактограммах ПП с добавлением оксида цинка появляется дополнительный пик, характерный для β -фазы ПП с $d = 0.5519$ нм (300) [2]. Наблюдаются также рефлексы, соответствующие оксиду цинка с $d = 0.2817$, 0.2602, 0.2480 и 0.1912 нм [5, 6]. Следует отметить, что с повышением концентрации оксида цинка происходит одновременное увеличение интенсивности его рефлексов и пиков β -ПП.

Отношение интенсивностей пиков α - и β -фаз зависит от количества введенного в ПП оксида цинка: при увеличении его концентрации интенсивность пиков дублета изменяется, и наблюдается их инверсия.

В табл. 1 для образцов ПП с оксидом цинка приведено содержание β -фазы, которое рассчитывали либо на основании формулы (1) (показатель k), либо по площади β -пиков из данных рентгенограмм. Для сравнения в табл. 1 представлены также величины k , полученные после обработки результатов для ПП с добавлением системы ВС, приведенных в работе [3]. Видно, что наблюдается различие между этими двумя подходами определения содержания β -ПП. По всей вероятности, данный результат обусловлен существенной погрешностью определения интенсивности и площади пиков.

Как и следовало ожидать, содержание β -фазы ПП возрастает с увеличением концентрации зародышеобразующего соединения. Анализ данных табл. 1, полученных по формуле (1), показывает, что величины k для образцов ПП с добавлением оксида цинка и ПП + ВС близки, т.е. введение в расплав ПП помимо оксида цинка остальных компонентов ВС (сера, тиурам, альтакс, стеари-

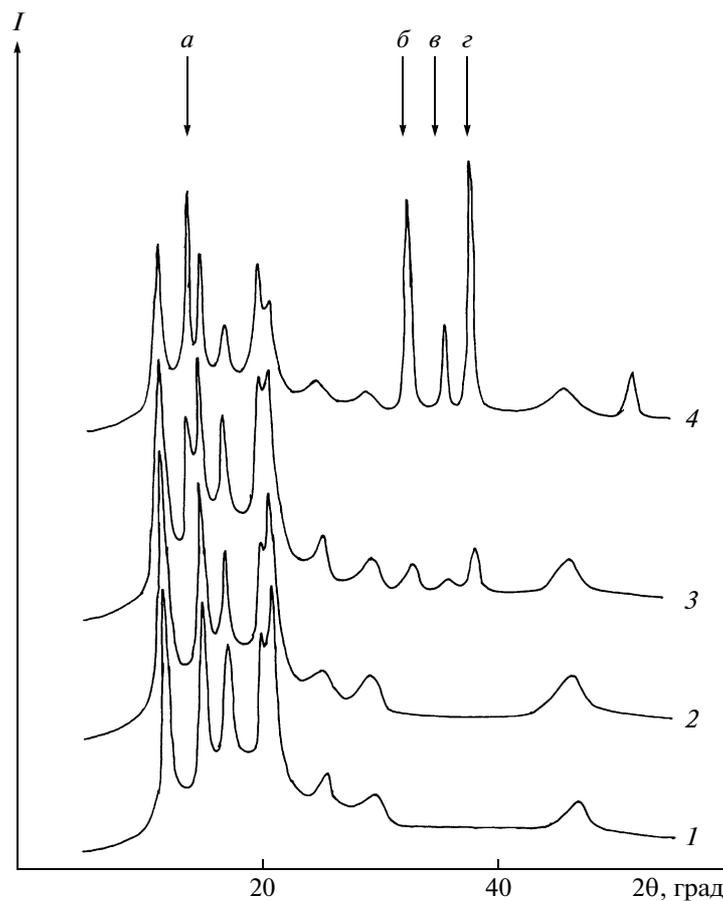


Рис. 1. Дифрактограммы исходного полимера (1) и ПП с добавлением 0.3 мас. ч. серы (2), 0.8 (3) и 7.5 мас. ч. оксида цинка (4). *a* – Рефлекс β -фазы ПП; *б*, *в*, *г* – рефлексы оксида цинка.

новая кислота) в пределах погрешности практически не влияет на содержание β -ПП.

Таким образом, из компонентов ВС, используемой при получении ТПВ, только оксид цинка является зародышеобразователем β -формы ПП. При этом содержание β -ПП достигает примерно 30–40%.

ДСК-кривые плавления и кристаллизации для ПП в присутствии отдельных компонентов, таких как сера, стеариновая кислота, тиурам, альтакс в исследованных концентрациях, а также ПП с добавлением 0.8 мас. ч. оксида цинка, подобны ДСК-кривой исходного ПП. При увеличении количества оксида цинка в ПП до 7.5 мас. ч. на термограммах появляется низкотемпературное плечо.

В табл. 2 представлены теплофизические характеристики (температура плавления T_m , температурный интервал плавления, энтальпия плавления ΔH_m) исходного полимера и ПП с добавлением каждого из компонентов вулканизирующей системы.

Видно, что добавление указанных веществ в ПП практически не изменяет его температуру и

энтальпию плавления, а также температурный интервал плавления, полученные при скорости нагрева 16 град/мин. Увеличение концентрации серы, стеариновой кислоты, альтакса и тиурама также существенно не изменяет теплофизические параметры ПП.

В работе [7] утверждается, что изменение эндотермического пика, обусловленное наличием β -формы ПП, наблюдается на термограммах только при скорости нагревания v образца более 30 град/мин. Поэтому в работе были также получены ДСК-кривые образцов ПП и ПП с добавками при $v = 32$ град/мин.

Оказалось, что с увеличением скорости нагревания до 32 град/мин значения T_m и интервала плавления возрастают (табл. 2). При этом скорость нагревания не влияет на значение энтальпии плавления.

При охлаждении со скоростью 16 и 32 град/мин для всех образцов наблюдается один экзотермический пик при $T \sim 103^\circ\text{C}$, характерный для изотактического ПП. Скорость охлаждения также не влияет в пределах погрешности на температуру кристаллизации и температурный интервал кри-

Таблица 2. Влияние отдельных компонентов ВС на теплофизические характеристики ПП при разных скоростях нагревания

Образец	T_m , °C		Интервал плавления, °C		ΔH_m , Дж/г	
	при $v = 16$ град/мин	при $v = 32$ град/мин	при $v = 16$ град/мин	при $v = 32$ град/мин	при $v = 16$ град/мин	при $v = 32$ град/мин
ПП	165.0	169.5	151–181	153–195	40.5	40.0
ПП + 0.30 мас. ч. серы	161.5	167.5	147–173	151–195	46.0	35.5
ПП + 0.80 мас. ч. оксида цинка	173.0	168.5	158–188	150–189	36.0	38.5
ПП + 7.50 мас. ч. оксида цинка	145.0	150.0	137–151	141–158	5.0	15.0
	163.0	167.5	151–175	158–193	32.0	25.0
ПП + 0.30 мас. ч. стеариновой кислоты	163.5	170.0	146–176	149–192	56.0	46.5
ПП + 0.08 мас. ч. альтакса	165.5	172.5	150–180	153–196	38.0	54.0
ПП + 0.25 мас. ч. тиурама	161.0	171.5	142–176	154–200	62.0	42.0

сталлизации. Эти результаты согласуются с литературными данными [6–8]. Значит, введение отдельных компонентов ВС в ПП не влияет на величину его переохлаждения.

При повторном нагревании на термограммах всех образцов наблюдается один эндотермический пик при $T \sim 160^\circ\text{C}$ (для $v = 16$ град/мин) и $T \sim 165^\circ\text{C}$ (для $v = 32$ град/мин), т.е. на кривых ДСК отсутствуют пики, характерные для β -формы ПП. Параметры плавления и величина степени кристалличности в пределах погрешностей эксперимента остаются практически такими же, как и при первом нагревании. Это свидетельствует о том, что при охлаждении ПП с добавками компонентов ВС с той же скоростью, что и при нагревании, кристаллическая структура образцов практически не изменяется по сравнению с исходным полимером.

Таким образом, после повторного нагревания ПП в присутствии оксида цинка не наблюдается образования β -ПП. Этот результат указывает на то, что формирование β -формы ПП контролируется не только присутствием специфического зародышеобразователя, но и предварительной термической обработкой образца.

Как известно, присутствие β -фазы влияет на механические характеристики полимера [9–14]. Поэтому нами также исследованы деформационные характеристики ПП в присутствии компонентов ВС.

Диаграммы деформации исходного ПП и его смесей имеют одинаковый вид, характерный для кристаллических полимеров, и состоят из трех типичных областей: упругой деформации, области шейкообразования и деформации образцов после шейкообразования вплоть до разрыва.

Однако для образцов ПП с оксидом цинка, т.е. для образцов, содержащих β -фазу, рост шейки протекает с переменным и немного возрастающим напряжением в области ориентации. При

этом изменяется также область ориентации. В работах [13, 14] было показано, что образование шейки более отчетливо проявляется для α -ПП, чем для β -ПП. В последнем случае на кривых деформации отсутствует нижний предел текучести. Авторы работ [9, 14] обнаружили, что при растяжении β -структура ПП разрушается и в процессе образования шейки трансформируется в α -структуру.

Механические характеристики смесей ПП с компонентами ВС, такие как модуль упругости E , предел текучести σ_y и удлинение ϵ_y , соответствующее пределу текучести, напряжение при шейкообразовании σ_m и удлинение при шейкообразовании ϵ_m , предел прочности σ_b и удлинение при разрыве ϵ_b , зависят от природы добавляемых веществ (табл. 3).

Видно, что величина модуля упругости E возрастает для ПП с добавлением 7.5 мас. ч. оксида цинка, т.е. для образца с содержанием 30–40% β -фазы. Аналогичный рост модуля упругости с увеличением содержания β -ПП наблюдали в работах [9, 10]. Однако введение в ПП стеариновой кислоты, альтакса и тиурама несколько понижает значения E по сравнению с исходным полимером. Вероятно, добавление указанных веществ в ПП увеличивает дефектность его кристаллической структуры.

Величина предела текучести σ_y практически не зависит от типа добавки. При этом удлинение ϵ_y , соответствующее пределу текучести, уменьшается от 9.5 до 7.5% при максимальной концентрации оксида цинка, т.е. при максимальном содержании β -ПП, и практически не изменяется при введении остальных компонентов ВС.

Величина напряжения при шейкообразовании σ_m не меняется, а удлинение при шейкообразовании ϵ_m возрастает. Так, для ПП с содержанием ок-

Таблица 3. Влияние компонентов ВС на механические характеристики ПП

Образец	E , МПа	σ_y , МПа	ϵ_y , %	σ_m , МПа	ϵ_m , %	σ_b , МПа	ϵ_b , %
ПП	1390	35.6	9.3	23.8	13.1	42.7	730
ПП + 0.80 мас. ч. оксида цинка	1365	34.9	9.4	23.4	16.0	29.6	430
ПП + 7.50 мас. ч. оксида цинка	1520	33.7	7.5	23.0	23.7	29.1	480
ПП + 0.30 мас. ч. стеариновой кислоты	1160	35.8	10.0	23.7	17.5	34.2	580
ПП + 0.08 мас. ч. альтакса	1150	35.1	9.5	23.3	16.5	28.3	460
ПП + 0.25 мас. ч. тиурама	1200	33.7	9.7	22.0	17.9	34.0	580

сида цинка в количестве 7.5 мас. ч. значение ϵ_m увеличивается почти вдвое.

Предел прочности σ_b и удлинение при разрыве ϵ_b уменьшаются для всех исследованных образцов, в том числе и содержащих β -фазу. Следует отметить возрастание погрешности определения ϵ_b от 5–10 до 25–40%, по-видимому, вследствие роста дефектности в образцах.

Таким образом, с ростом содержания β -формы в образце ПП увеличивается его модуль упругости и удлинение при шейкообразовании и уменьшаются значения предела прочности, удлинения, соответствующего пределу текучести, и удлинения при разрыве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abdou-Sabet S., Datta S.* // Polym. Blends / Ed. by D.R. Paul, C.B. Bucknall. New York; Chichester; Weinheim; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 2000.
2. Polypropylene / Ed. by J. Karger-Kocsis. Dordrecht: Kuwer Academic Publ., 1999.
3. *Мединцева Т.И., Купцов С.А., Сергеев А.И., Прут Э.В.* // Высокомолек. соедин. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1616.
4. *Turner J.A., Aizlewood J.M., Beckett D.R.* // Makromol. Chem. 1969. V. 128. P. 134.
5. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я.С. Уманского. М.: Гос. изд-во физ-мат. лит., 1961.
6. *Годовский Ю.К.* Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
7. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т. 3.
8. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
9. *Jacoby P., Bersted B.H., Kissel W.J., Smith C.E.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. № 3. P. 461.
10. *Li J.X., Cheung W.L.* // Polymer. 1998. V. 39. № 26. P. 6935.
11. *Kotek J., Raab M., Baldrian J., Grellmann W.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 85. № 6. P. 1174.
12. *Raab M., Scudla J., Kolarik J.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1317.
13. *Karger-Kocsis J., Varga J.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. № 2. P. 291.
14. *Shi G., Chu F., Zhou G., Han Z.* // Makromol. Chem. 1989. V. 190. № 4. P. 907.

УДК 541.64:532.135:547.458.82

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗА–ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

© 2010 г. М. Ю. Толстых, В. В. Макарова, А. В. Семаков, В. Г. Куличихин

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

Поступила в редакцию 11.12.2008 г.
Принята в печать 04.03.2009 г.

Методом динамического механического анализа исследовано релаксационное и фазовое поведение растворов гидроксипропилцеллюлозы в ПЭГ различной ММ. Полученные данные сопоставлены с результатами микроинтерферометрии и поляризационной микроскопии. Совокупность оптических и механических характеристик позволила построить обобщенные “фазово-релаксационные” диаграммы изученных бинарных систем. Для растворов на основе низкомолекулярного ПЭГ характерно ЖК-равновесие. С увеличением молекулярной массы ПЭГ в определенной температурно-концентрационной области происходит аморфное расслоение, и фазовая диаграмма представляет собой суперпозицию ЖК- и аморфного равновесий. Релаксационные свойства систем чувствительны к фазовому состоянию и его трансформации.

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) – один из немногих доступных полимеров, способных формировать ЖК-фазу как в расплаве (термотропный переход), так и в растворе (лиотропный переход) [1–3]. Хорошая растворимость ГПЦ в различных растворителях, включая воду, делает этот полимер удобной модельной системой, позволяющей детально исследовать механизм фазовых переходов и структуру фаз с привлечением различных физико-химических методов [4–7]. Дополнительным достоинством лиотропных систем на основе ГПЦ является возможность их исследования при достаточно низких температурах.

Одновременно отметим, что кроме моделирования особенностей ЖК-состояния ГПЦ имеет достаточно широкие области практического применения: пищевая промышленность [8], медицина [9, 10] и другие. В частности, ГПЦ используется как гидрофильная фаза в гидроколлоидных платформах для трансдермального введения лекарственных препаратов [11, 12]. Последнее применение особенно интересно с точки зрения основных задач настоящей работы, ибо часто встречающимися гидрофильными растворителями ГПЦ являются гликоли и ПЭГ, с которыми ГПЦ способна образовывать поликомплексы вследствие формирования Н-связей [13]. В зависимости от концентрации ГПЦ в ПЭГ гидрофильная фаза платформ может быть в различных фазовых состояниях, что влияет на когезионную прочность композиций, их липкость и адгезию, а также на упругопластичные характеристики.

В работе [14] методами микроинтерференции и поляризационной микроскопии были исследованы растворы ГПЦ с различной длиной цепи и ПЭГ с $M_w = 400$ и 1500 в широком диапазоне концентраций и температур. На основании полученных данных были построены фазовые диаграммы изученных систем. Растворам ГПЦ в низкомолекулярном ПЭГ присуще только ЖК-равновесие, характерное для жесткоцепных полимеров, в то время как для растворов ГПЦ в высокомолекулярном ПЭГ наблюдается суперпозиция двух видов фазового равновесия – кристаллического и аморфного.

Оптические методы при их несомненных достоинствах имеют ряд ограничений, особенно для анизотропных, оптически активных сред. Так, в ряде случаев достаточно трудно идентифицировать ЖК- и кристаллосольватную фазы (КС), особенно если переходы в эти области проходят через двухфазные коридоры, представляющие собой смеси изотропной и жидкокристаллической (И + ЖК), а также ЖК- и кристаллосольватной фаз. Для более точного отнесения различных граничных линий необходимо дополнительно использовать независимые методы. В данной работе в качестве такого метода был выбран динамический механический анализ (ДМА), который чувствителен не только к релаксационным, но и к фазовым переходам, поскольку релаксационные свойства различных фаз существенно различаются.

Основная цель настоящей работы – анализ релаксационных свойств систем ГПЦ–ПЭГ с целью построения обобщенных фазовых диаграмм,

E-mail: chipmunk2005@yandex.ru (Толстых Мария Юрьевна).

уточняющих положение фазовых переходов и включающих релаксационные переходы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ГПЦ торговой марки Klucel EF “Hercules-Aqualon”, США) с $M_w = 8 \times 10^4$. “Растворителями” служили два олигомерных образца ПЭГ “Spectrum”, США) с $M_w = 400$ (ПЭГ 400) и 1500 (ПЭГ 1500). Слово “растворители” взято в кавычки, так как растворы ГПЦ в ПЭГ образуются только в определенном температурно-концентрационном диапазоне, что характерно для большинства систем полимер–растворитель.

Растворы ГПЦ в ПЭГ 400 получали путем длительного (до недели) контакта механических смесей при 20°C с последующей гомогенизацией в лабораторном смесителе экструзионного типа при 100–130°C, а смеси ГПЦ в ПЭГ 1500 пропускали через капиллярный вискозиметр МВ-3М при 130–150°C. Таким образом, были приготовлены растворы (или смеси) с соотношением компонентов ГПЦ : ПЭГ = 50 : 50, 60 : 40, 64 : 36, 70 : 30, 80 : 20, 90 : 10 и 95 : 5.

Температурные зависимости комплексного модуля упругости получили с помощью двух приборов: обратного крутильного маятника МК-3 (в области стеклообразного состояния), и Фурье реометра, сконструированного в лаборатории реологии ИНХС РАН (в области высокоэластического и вязкотекучего состояний).

Колебательная система крутильного маятника (торсион и образец) работает в режиме свободно затухающих колебаний. Начальная амплитуда колебаний возбуждается электромагнитом, а процесс затухания регистрируется высоколинейным индукционным датчиком перемещения, связанным с компьютером. При обработке входного сигнала применяли интегральное преобразование Гильберта для выделения его низкочастотной составляющей (полезного сигнала) и преобразование Фурье для измерения частоты колебаний. Определяя наклон прямой, аппроксимирующей семейство точек в координатах логарифм амплитуды–время, рассчитывали декремент затухания колебательной системы. Это позволяет повысить точность измерения декремента путем обработки большого массива значений амплитуд и соответствующих времен.

По величине декремента затухания системы при заданной начальной амплитуде колебаний определяли комплексный модуль упругости и угол сдвига фаз. Используя эти данные, по традиционным формулам можно рассчитать модули

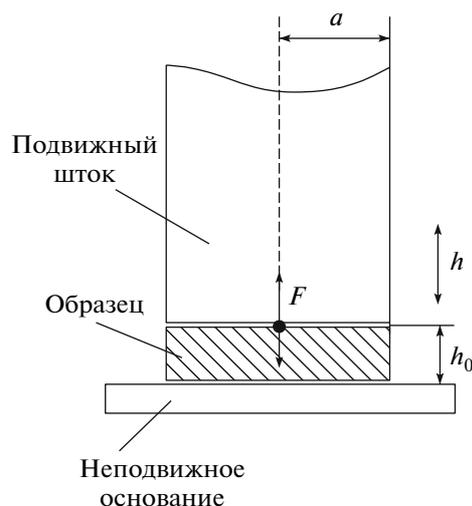


Рис. 1. Геометрия измерительной ячейки Фурье реометра.

накопления G' и потерь G'' , а также тангенс угла механических потерь $\tan \delta$:

$$G' = \frac{128\pi LI}{D^4} (f_k^2 - f_t^2) \quad (1)$$

$$G'' = \frac{128\pi LI}{D^4} (\Delta_k f_k^2 - \Delta_t f_t^2) \quad (2)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}, \quad (3)$$

где I – момент инерции, равный 4×10^{-4} кгм², L и D – длина и диаметр образца, f_k и f_t – частота колебаний комбинированной системы и торсиона, Δ_k и Δ_t – декремент затухания комбинированной системы и торсиона.

Маятник оснащен термокриокамерой с системой принудительного перемешивания воздушного теплоносителя и теплораспределителями для устранения градиентов температуры вдоль образца, измерительной и контролирующей термометрами и контроллером температуры, позволяющим задавать определенную скорость нагрева. Это позволяет измерять температуру образца с ошибкой до $\pm 0.5^\circ$, при градиенте температуры вдоль образца, не превышающем 1° .

Основным видом деформации при использовании Фурье реометра является периодическое сжатие образца между двумя плоскопараллельными плоскостями, образованными подвижным штоком и нижним неподвижным основанием прибора (рис. 1).

К образцу через шток прикладывали силу F , изменяющуюся по закону “белого” шума, с равномерным спектральным распределением. При этом регистрировали отклик среды в виде перемещения штока h . Диапазон генерируемых прибором усилий составляет от 10 мкН до 100 мН, а

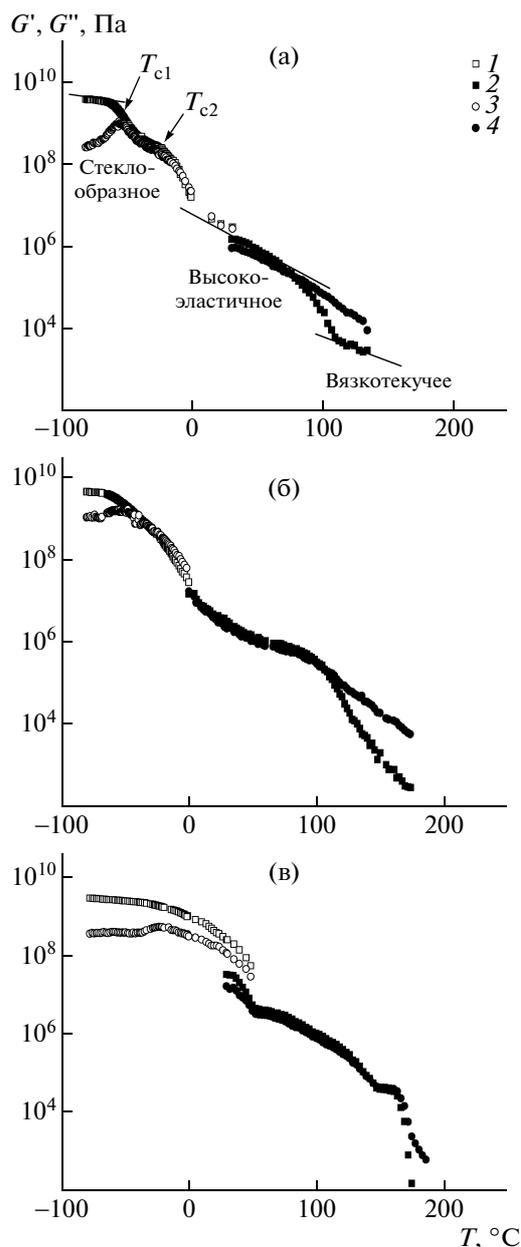


Рис. 2. Температурные зависимости модулей упругости (1, 2) и потерь (3, 4) композиции ГПЦ–ПЭГ 400 (а, б) и ГПЦ–ПЭГ 1500 (в) состава 50 : 50 (а, в) и 70 : 30 (б). Зависимости получены на крутильном маятнике (1, 3) и Фурье реометре (2, 4).

диапазон измеряемых перемещений – от 0.1 мкм до 2 мм.

В приборе применена система слежения за постоянством рабочего зазора. В течение всего времени измерения средняя величина зазора не изменяется. Фурье реометр позволяет за одно измерение определять модуль упругости в широком диапазоне частот, причем нижняя граница диапазона ограничена временем накопления сигнала t : $f_H = 1/t \sim 0.001$ Гц, а верхняя – частотой оцифров-

ки сигналов и аппаратными особенностями прибора; она составляет $f_B \sim 1$ Гц.

Использование термокриокамеры и контроллера температуры дает возможность проводить, наряду с частотным, температурное сканирование образцов в диапазоне $-150...+300^\circ\text{C}$ с разной скоростью нагревания.

Для обработки экспериментальных данных использовали уравнение Стефана [15] и Фурье преобразование, на основе которых рассчитывали комплексный модуль упругости

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{3\pi a^4}{8h^3} K^*(\omega)^{-1} \quad (4)$$

Здесь $K^*(\omega)$ – коэффициент передачи среды, рассчитываемый для данного прибора с поправкой на аппаратную функцию измерительной системы $K_{\text{комб.сист}}^*(\omega) = K_{\text{среда}}^*(\omega)K_{\text{изм.сист}}^*(\omega)$, которая определяется непосредственно перед проведением эксперимента путем ее возбуждения без образца.

Образцами при работе с крутильным маятником были экструдаты цилиндрической формы диаметром 1.2–1.8 мм и длиной 5–7 см, полученные на капиллярном вискозиметре, а для Фурье реометра – таблетки диаметром 2 и высотой 0.5 мм. На крутильном маятнике измерения начинали с -100°C со скоростью температурного сканирования 2 град/мин, на Фурье реометре – с комнатной температуры при той же скорости повышения температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлены зависимости модулей упругости и потерь от температуры для композиции ГПЦ–ПЭГ 400 с массовым соотношением компонентов 50 : 50. На рисунке совмещены экспериментальные данные, полученные на крутильном маятнике и Фурье реометре, измеренные при сопоставимых частотах (1.3 и 1 Гц). Видно, что диапазон изменения модулей G' и G'' при изменении температуры от -80 до $+130^\circ\text{C}$ охватывает семь десятичных порядков: от 10^{10} до 10^3 Па. В зависимости от температуры 50%-ный раствор ГПЦ в ПЭГ 400 может находиться в одном из трех релаксационных состояний: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. При переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдается два релаксационных перехода T_{c1} и T_{c2} . Такое поведение характерно для систем со специфическим взаимодействием компонентов [16], и в данном случае две температуры стеклования могут соответствовать поликомплексу, образованному Н-связями между концевыми гидроксильными группами ПЭГ и атомами кис-

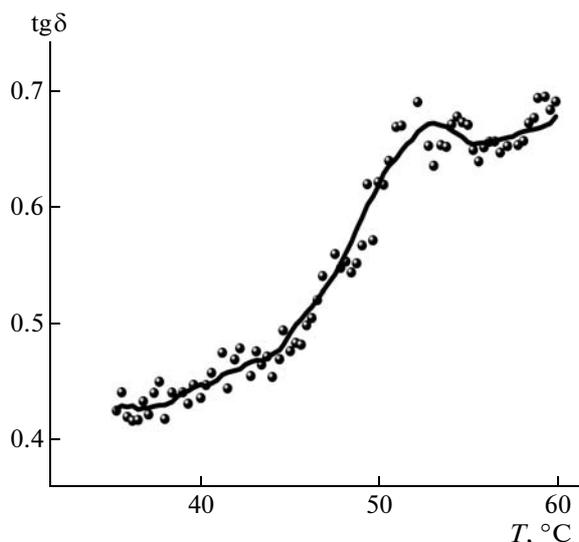


Рис. 3. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь вблизи точки плавления ПЭГ 1500.

лорода эфирных групп ГПЦ, и самоассоциированным молекулам ПЭГ [13].

Уменьшение содержания ПЭГ 400 приводит к постепенному вырождению релаксационного перехода T_{c2} . При содержании ПЭГ 30% этот процесс проявляет себя в виде слабого асимметричного плеча на зависимости $G'(T)$ (рис. 2б).

Вязкоупругое поведение композиций ГПЦ–ПЭГ 1500 существенно отличается от предыдущего случая. В области температур 50–55°C, где величины модулей скачкообразно снижаются (рис. 2в), тангенс угла механических потерь проходит через максимум (рис. 3). Столь резкое изменение вязкоупругих свойств в узком температурном интервале связано с плавлением кристаллического ПЭГ 1500, что соответствует литературным данным [17]. Полученный результат убедительно свидетельствует о чувствительности метода ДМА к фазовым переходам.

В области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние наблюдается только одна температура стеклования. По-видимому, ПЭГ 1500 менее склонен к самоассоциации, и сформированные комплексы ГПЦ–ПЭГ являются более однородными по конформационному составу.

Несмотря на то, что методом ДМА была четко зарегистрирована температура плавления ПЭГ 1500, которая не изменяется во всем диапазоне составов, в целом температурные зависимости модулей композиций ГПЦ–ПЭГ однотипны и характерны для аморфных полимерных систем. Речь идет о надежной регистрации трех главных релаксационных (или физических) состояний:

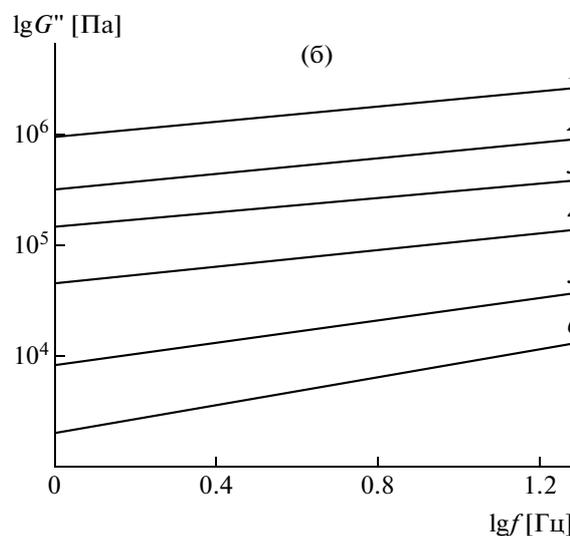
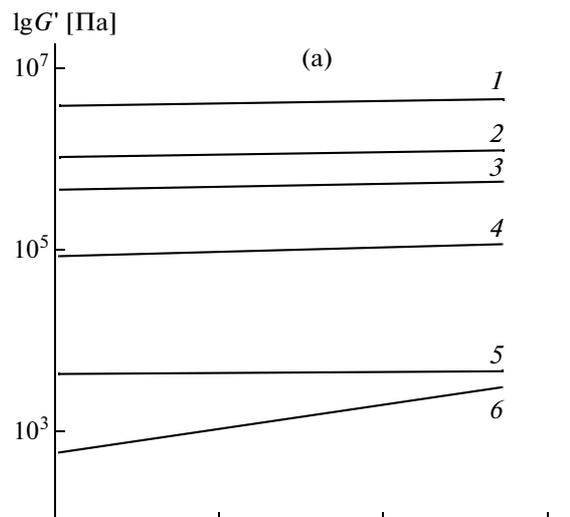


Рис. 4. Частотные зависимости модуля упругости (а) и модуля потерь (б) композиции ГПЦ–ПЭГ 400 (70:30), полученные при 25 (1), 60 (2), 95 (3), 115 (4), 140 (5) и 160°C (6).

стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего.

Важную информацию о релаксационных и фазовых состояниях бинарных систем, склонных к формированию поликомплексов, могут дать частотные зависимости модулей упругости и потерь, измеренные при разной температуре. Известно, что в области линейной вязкоупругости при низких частотах модули связаны с частотой деформирования степенными зависимостями: $G' \sim f$, а $G'' \sim f^2$ [18, 19]. Более слабая зависимость динамических модулей от частоты свидетельствует о структурировании системы, причем для сшитых полимеров модули практически не зависят от частоты. Такое релаксационное поведение харак-

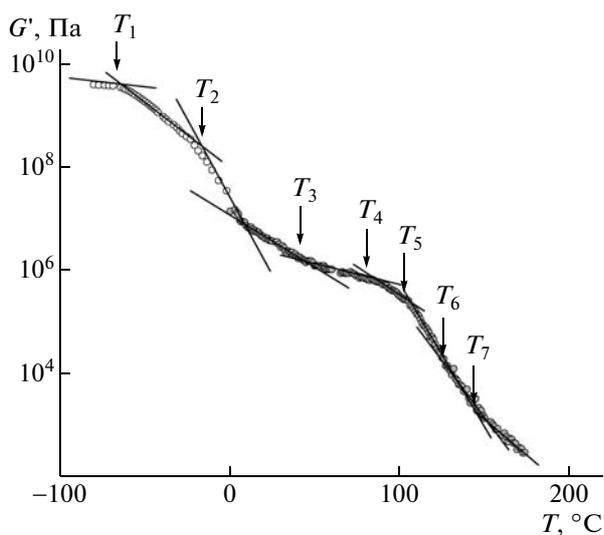


Рис. 5. Температурная зависимость модуля упругости композиции ГПЦ–ПЭГ 400 (70 : 30). Пояснения в тексте.

терно для гелей, физически и химически сшитых полимеров и поликомплексов [19, 20].

Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь в области выше температуры стеклования, для композиции ГПЦ–ПЭГ 400 (70 : 30) приведены на рис. 4.

Как видно из рис. 4а, модуль упругости слабо зависит от частоты измерений вплоть до 140°C, и только при более высоких температурах изменение G' с частотой заметно усиливается. Частотные зависимости модуля потерь в диапазоне 25–140°C имеют одинаковый наклон (рис. 4б), гораздо более низкий, чем предписывается приведенными выше формулами. Следовательно, композиция ГПЦ–ПЭГ имеет физически сшитую структуру, образованную сеткой водородных связей между компонентами, стабильную до 140°C. Однако система сохраняет некоторую пластичность, о чем свидетельствует чувствительность модуля потерь к частоте, что в общем-то необычно. При 160°C происходит разрушение сетки и переход системы к обычному сегментальному течению. С уменьшением концентрации раствора доля пластической деформации возрастает, хотя система остается гелеобразной (физически сшитой).

Как уже говорилось выше, вязкоупругие характеристики полимерных систем отражают механические свойства, по которым можно судить об их релаксационных состояниях. Для суждения о фазовых состояниях, которые могут быть “скрыты” в традиционных релаксационных областях, необходимо провести детальный анализ температурных зависимостей модуля упругости. Так как величина модуля упругости вблизи релаксационного перехода изменяется скачкообразно

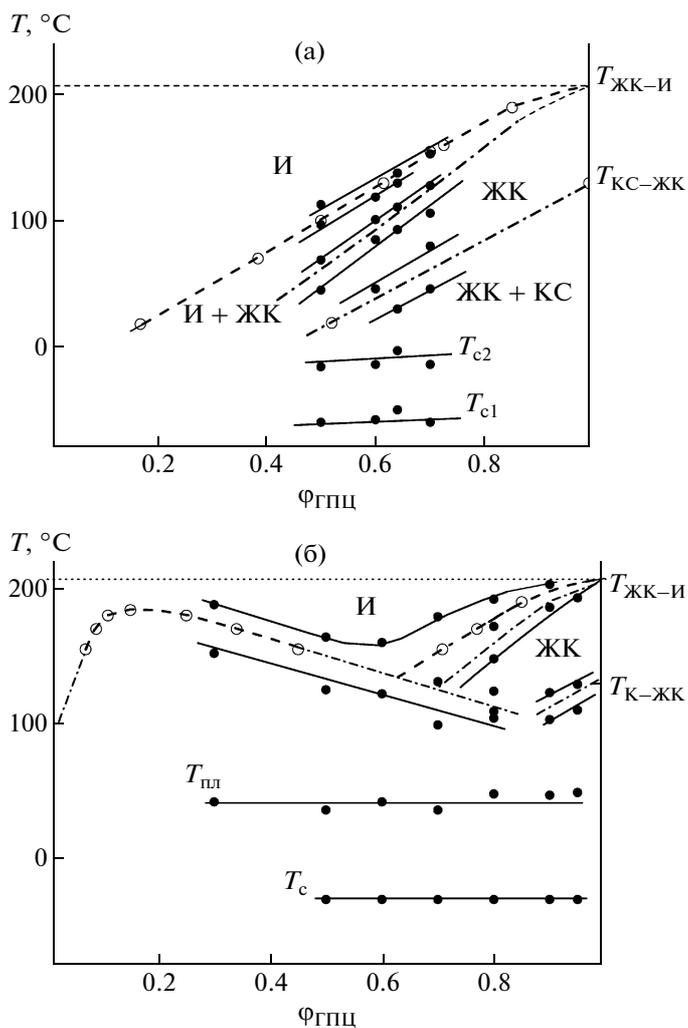


Рис. 6. Обобщенные фазовые диаграммы систем ГПЦ–ПЭГ 400 (а) и ГПЦ–ПЭГ 1500 (б). Штриховыми линиями показаны границы, определенные оптическими методами (светлые точки), а сплошными – полученные методом ДМА (темные).

[20], с помощью семейства касательных, проведенных к кривой, отражающей температурную зависимость модуля, можно определить характерные точки главных и вторичных релаксационных переходов. Именно последние могут дать полезную информацию о фазовых состояниях системы.

Такая процедура была проделана для всех композиций ГПЦ–ПЭГ (пример см. на рис. 5). Полученные таким образом точки переходов (T_1 – T_7) нанесли на фазовые диаграммы систем ГПЦ–ПЭГ 400 и ГПЦ–ПЭГ 1500, которые были получены ранее оптическими методами [16]. Оказалось, что вторичные релаксационные переходы являются огибающими равновесных линий фазовых диаграмм. В результате были построены обобщенные диаграммы состояний системы, от-

ражающие как фазовые, так и релаксационные переходы. Для систем ГПЦ–ПЭГ 400 и ГПЦ–ПЭГ 1500 такие диаграммы показаны на рис. 6а и 6б.

Как видно, данные, полученные методом ДМА, хорошо коррелируют с результатами оптических наблюдений. Линии, отражающие резкое изменение релаксационных свойств, показывают не только концентрационные зависимости двух температур стеклования, но и обрамляют концентрационные зависимости температур фазовых превращений. Кроме того, для системы ГПЦ–ПЭГ 400 именно релаксационные данные позволили четко определить фазовую границу перехода ЖК-фазы в область двухфазного коридора ЖК → ЖК + И и подтвердили наличие существования смеси жидкокристаллической и кристаллосольватной фаз для системы ГПЦ–ПЭГ 400 (штрихпунктирные линии на рис. 6а).

В случае системы ГПЦ–ПЭГ 1500, для которой оптическими методами зарегистрирована суперпозиция двух видов фазового равновесия – аморфного (бинодаль) и кристаллического (ЖК-ликвидус), удалось дополнить и подтвердить данные оптических измерений и четко определить положение перехода из двухфазной области (КС–ЖК) в однофазную (ЖК) (рис. 6б). Кроме того, были определены температуры плавления ПЭГ 1500 в композициях ГПЦ–ПЭГ 1500 разного состава и их точки стеклования.

Таким образом, ГПЦ–ПЭГ 400 и ГПЦ–ПЭГ 1500 являются структурированными (физически сшитыми) системами, что обусловлено специфическими межмолекулярными взаимодействиями между компонентами (образованием водородных связей), поскольку и модуль упругости, и модуль потерь слабо зависят от частоты измерений. В зависимости от молекулярной массы ПЭГ его растворяющая способность по отношению к ГПЦ изменяется, что приводит к различному виду фазовых диаграмм. Они весьма сложны. Поэтому использование только оптических методов, наиболее информативных для анизотропных растворов, не позволяет выявить все их особенности.

Дополнив результаты, полученные методами микроинтерферометрии и поляризационной микроскопии, данными ДМА, удалось не только уточнить положения отдельных линий фазового равновесия, но и построить обобщенные диаграммы фазовых и релаксационных состояний для систем ГПЦ–ПЭГ 400 и ГПЦ–ПЭГ 1500.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вязкоупругое (релаксационное) и фазовое поведение этих композиций имеет общие закономерности и вполне определенные различия. Общим является наличие трех главных релаксационных состояний в исследованном температур-

ном диапазоне: стеклообразного, высокоэластического и вязкотекучего. В их рамках реализуются “вторичные” релаксационные переходы, отражающие фазовые изменения, а именно появление ЖК-фазы при концентрировании растворов, ее превращение в 100%-ную, накопление изотропной фазы в термодинамически обусловленной области смеси фаз (ЖК–И) и полную изотропизацию. Для системы ГПЦ–ПЭГ 400 обнаружены два главных релаксационных перехода, которые могут быть обусловлены наличием в системе специфических, обогащенных или обедненных растворителем, способным к самоассоциации.

При увеличении ММ олигомерного ПЭГ общая картина фазового равновесия разительно изменяется. Наряду с переходами, характерными для кристаллического и ЖК-равновесий, сдвинутыми в область высоких концентраций ГПЦ, происходит фазовое расслоение системы с образованием двух аморфных фаз – растворов ГПЦ в ПЭГ 1500 разных концентраций. При этом высококонцентрированный раствор способен кристаллизоваться, т.е. претерпевать фазовые переходы, характерные для правой части фазовой диаграммы. Концентрационные зависимости температуры плавления ПЭГ 1500 и температуры стеклования композиций дополняют фазовую диаграмму и наглядно показывают все релаксационные и фазовые переходы, характерные для данной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куличихин В.Г., Голова Л.К. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
2. Charlet G., Gray D.G. // *Macromolecules*. 1988. V. 20. № 1. P. 33.
3. Shimamura K., White J.L., Fellers J.F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. № 7. P. 2165.
4. Fischer H., Murray M., Keller A., Odell J.A. // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 10. P. 4623.
5. Guido S. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 13. P. 4530.
6. Larez-V.C., Crescenzi V., Ciferri A. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 15. P. 5280.
7. Вишневков С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Древаль В.Е., Галас А.Г. // *Высокомолек. соед. А*. 2007. Т. 49. № 5. С. 867.
8. Belalia R., Grelier S., Benaissa M., Coma V. // *J. Agric. Food Chem.* 2008. V. 56. № 5. P. 1582.
9. Kitamura M., Ohtsuki C., Iwasaki H., Ogata S., Tanihara M., Miyazaki T. // *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 2004. V. 15. № 10. P. 1153.
10. Kumar S., Chawla G., Bansal A.K. // *Pharm. Dev. Technol.* 2008. V. 13. № 6. P. 559.
11. Singh P., Cleary G.W., Kulichihin V.G., Antonov S.V. PCT WO 017807 A2 USA. 2006.

12. Куличихин В.Г., Антонов С.В., Макарова В.В., Семаков А.В., Singh P. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1. С. 170.
13. Макарова В.В. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2007.
14. Макарова В.В., Герасимов В.К., Терешин А.К., Чалых А.Е., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 663.
15. Dealy J.M. Rheometers for Molten Plastics. New York: VNR Co, 1982.
16. Novikov M.B., Borodulina T.A., Kotomin S.V., Kulichikhin V.G., Feldstein M.M. // J. Adhesion. 2005. V. 81. № 205. P. 77.
17. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974.
18. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
19. Larson R.G. The Structure and Rheology of Complex Fluids. Oxford: Oxford Univ. Press, 1999.
20. Metzger T.G. The rheology handbook / Ed. by U. Zorll. Hannover: Verlag, 2002.

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СМЕСИ ДВУХ ПОЛИМЕРОВ И СЕЛЕКТИВНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КАК МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР¹

© 2010 г. И. М. Зорин, Н. А. Зорина, А. Ю. Билибин

Санкт-Петербургский государственный университет. Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 28.11.2008 г.

Принята в печать 03.02.2009 г.

Предложен метод формирования пористых структур полимеров, основанный на фазовом разделении в смеси двух полимеров и последующей селективной деструкции одного из них. Синтезированы полимеры, обладающие высокой скоростью гидролиза в щелочных средах (полиэфирные шавелевой кислоты), исследованы их гидролитическая деструкция и фазовое разделение в совместных растворах с полилактидом. Путем селективного гидролиза смесей полилактида и полиоксалатов получены пористые образцы полилактида.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные материалы, обладающие трехмерной пористой структурой, в настоящее время получили широкое распространение в науке и технике. Как результат растет интерес к разработке новых методов формирования пористых структур с заданными характеристиками. Одно из новых направлений использования таких материалов сформировалось в связи с развитием тканевой инженерии, основной задачей которой является выращивание живых тканей *in vitro* с целью их дальнейшей трансплантации в организм. Формирование интегрированной ткани в процессе пролиферации культуры клеток может происходить только в структурированной среде, фиксирующей клетки на поверхности или в объеме [1]. Такой средой, в частности, может быть либо полимерный гидрогель, либо гетерогенный пористый материал (губка), пропитанный питательным раствором. Такие губки, иначе называемые скаффолдами (англ. scaffold – “строительные леса”), изготавливаемые из биосовместимых полимеров, широко исследуются в качестве сред для культивирования клеток [2].

К полимеру, применяемому для изготовления скаффолда, и к морфологии пористой структуры предъявляется ряд требований, среди которых способность полимера разрушаться по мере формирования интегрированной ткани и ее прорастания в объеме скаффолда, не выделяя при этом токсичных продуктов, “биофильность” полимера

(т.е. комплекс свойств полимерного материала, обеспечивающих оптимальные условия прикрепления к поверхности и пролиферации клеток), определенная механическая прочность, высокая пористость, размер пор, подходящий для размещения клеток, взаимосвязанность и протекательность системы пор. Совокупность этих требований существенно ограничивает круг используемых полимеров и методов формирования материалов и изделий. К настоящему времени разработано довольно большое число методов, применяемых для формирования пористых структур биосовместимых полимеров, например использование низкомолекулярных растворимых порогазов, таких как кристаллы неорганических солей [3, 4], частицы льда [5], кристаллы [6] и волокна [7] сахарозы. Смешение полимера с порообразователем производится в расплаве [3, 4] или в растворе [8, 9] с последующей отмыжкой порообразователя селективным растворителем (как правило, водой).

Еще одна группа методов [3, 10, 11] основана на процессах фазового разделения в бинарных системах полимер–растворитель, индуцированных изменением температуры (чаще всего охлаждением).

Формирование системы пор происходит при разделении раствора на две жидкие фазы – обогащенную и обедненную полимером, либо при выделении твердой фазы полимера (или кристаллизации растворителя при охлаждении).

Метод создания трехмерных шаблонов [12, 13] дает возможность наиболее точного проектирования системы пор. Шаблон пористой структуры формируется с использованием порога (например, частично сплавленных парафиновых шариков)

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (грант МК-1934.2007.3).

E-mail: ivan_zorin@mail.ru (Зорин Иван Михайлович).

ков [13]), после чего он заполняется полимером, а сам шаблон селективно извлекается. Также нельзя не отметить возможность формирования пористых скаффолдов на установках трехмерного моделирования, на которых можно создавать материальные трехмерные объекты заданной структуры по соответствующей программе (если позволяют характеристики материала).

В настоящей работе предлагается новый метод формирования пористых структур, основанный на фазовом разделении полимеров с сильно различающимися в определенных условиях скоростями деградации и последующем удалении порообразующего полимера из полученной гетерогенной смеси [14]. Основные идеи предлагаемого метода таковы.

Используют два полимера – биофильный полимер и полимер-порообразователь.

Полимерный порообразователь в определенных условиях разлагается (деградирует) существенно быстрее биофильного полимера.

Эти полимеры термодинамически несовместимы и при растворении в общем растворителе формируют эмульсию, в которой дисперсной фазой является раствор, обогащенный порообразователем.

Структура эмульсии фиксируется быстрым осаждением из раствора.

Порообразователь извлекается из системы селективным растворением с одновременной деградацией полимера.

Аналогичные соображения применимы и для бинарных гетерогенных расплавов.

Использование смесей полимеров сопряжено с некоторыми трудностями. В частности, удаление полимерных порообразователей путем их селективного растворения сопровождается набуханием, что может приводить к разрушению матрицы, тем самым ограничивая максимально возможное количество порообразователя, вводимого в систему. Поэтому применение деградирующих полимеров представляется в данном случае предпочтительным. В литературе известно несколько примеров формирования пористых структур с использованием смесей полимеров [15, 16]. Сравнительно новые публикации [17–19], появившиеся практически в одно время с нашей первой работой [14], свидетельствуют о работоспособности и продуктивности предлагаемого пути формирования пористых структур.

Выбор полимеров в настоящей работе обусловлен рядом соображений.

Матрицеобразующий полимер должен быть легкодоступным, известным в литературе и широко применяемым в исследованиях по тканевой инженерии материалом, для которого описано большое число способов изготовления пористых

скаффолдов [20] (база для сравнения). Таким полимером, вне всякого сомнения, является полимолочная кислота, поли(D,L-лактид) (ПЛА). ПЛА и сополимеры на его основе в настоящее время весьма широко используются в медицине. Этот полимер выпускается за рубежом в промышленных масштабах, но его синтез также сравнительно легко может быть воспроизведен в лабораторных условиях [21, 22].

Выбор порообразующих полимеров обусловлен двумя основными факторами: полимер должен быть несовместим с ПЛА в растворе и расплаве; полимер должен иметь существенно большую по сравнению с ПЛА скорость деградации.

Совместимость полимеров в большинстве случаев плохо поддается прогнозу на основе сведений только о химической структуре [23], однако известно, что несовместимые между собой пары полимеров встречаются намного чаще совместимых [24, 25]. Например, ПЛА не совместим со своим ближайшим аналогом – поли(3-гидроксibuтиратом) [26]. Существуют работы по формированию пористых структур в смесях ПЛА–поли(3-гидроксibuтират), основанные на их различном фазовом поведении [27]. В то же время известно, что ПЛА полностью совместим со своим разветвленным аналогом, гиперразветвленным полимером на основе молочной кислоты [28]. Таким образом, совместимость полимеров, по всей видимости, должна определяться экспериментальным путем, с учетом нескольких эмпирических правил, которые, впрочем, не всегда выполняются:

- полимеры с основной цепью сходной природы совместимы лучше, чем с цепью разной природы, например, ароматические с алифатическими совместимы хуже, чем алифатические с алифатическими;

- полимеры с разветвленной цепью совместимы лучше, чем полимеры с линейной цепью;

- полимеры с нерегулярной цепью совместимы лучше, чем полимеры с регулярной цепью.

ПЛА, будучи сложным эфиром альфа-гидроксикислоты, представляет собой полимер, достаточно легко подвергающийся гидролитической деградации как в кислых, так и в щелочных средах [29–31], поэтому порообразующие полимеры должны были иметь очень высокую скорость деградации в определенных условиях с периодом полураспада не более десятков часов. В качестве потенциальных кандидатов нами были предложены полиэферы щавелевой кислоты. Известно [32], что такие полимеры обладают высокими скоростями гидролиза в щелочных средах, причем их способность к гидролизу определяется “кислотностью” дигидроксильного компонента. Алифатические полиоксалаты в меньшей степе-

ни подвержены щелочному гидролизу, чем ароматические.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предельные числа вязкости полимеров определяли в хлороформе в вискозиметре Уббелюде при 25°C. Фотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ46. Для макрофото съемки использовали цифровую камеру “Canon PowerShot A60” в сочетании с 10-кратной измерительной лупой (цена деления 0.1 мм). Термограммы ДСК снимали на калориметре “Mettler DSC-20” при скорости нагревания 10 град/мин. Электронные микрофотографии получали на сканирующем микроскопе “Jeol”.

Синтез полилактида

В ампулу для полимеризации помещали 10 г DL-лактида, тщательно перемешанного с 10 мг лактата цинка, ампулу запаивали в вакууме водоструйного насоса и помещали в печь с температурой $160 \pm 5^\circ\text{C}$ на 4 суток. Полученный продукт растворяли в хлористом метиле, отфильтровывали и из полученного раствора отливали пленки, которые высушивали и хранили в эксикаторе над парафином и хлористым кальцием.

Синтез поли(фенолфталеин оксалата) и других полиоксалатов

В колбу, снабженную механической или магнитной мешалкой, помещали 4.77 г (15 ммоль) фенолфталеина, 2.5 г пиридина и 20 мл сухого хлороформа. При перемешивании прибавляли по каплям в течение 1 ч раствор 1.35 мл (16 ммоль) оксалилхлорида в 10 мл сухого хлороформа, после чего реакционную смесь выливали в 150 мл сухого свежеперегнанного ацетона. Полученный полимер переосаждали из хлороформа в сухой ацетон, промывали эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе над парафином и хлористым кальцием.

Приготовление гетерогенных смесей полимеров

1.76 г поли(фенолфталеин оксалата) (ПФФО) и 0.44 г ПЛА растворяли в 7.5 мл хлороформа. Полученную эмульсию энергично встряхивали в течение 30 с и оставляли стоять. По истечении необходимого времени (1–10 мин) смесь выливали при перемешивании в 75 мл петролейного эфира, после чего высушивали в вакуум-эксикаторе над парафином.

Приготовление образцов (таблеток)

Навески полимеров 0.9–1.0 г или смеси полимеров прессовали на ручном механическом прес-

се в таблетки стандартного размера диаметром 18 и толщиной 4 мм.

Пленки ПЛА, поли(гексаметилен оксалата) (ПГМО) и их смесей получали методом полива на фторопластовые подложки (80 × 135 мм) раствора 500 мг полимера в 15 мл хлористого метилена.

Проведение деградации и деградационного вымывания

Образец полимера, закрепленный в проволочном держателе, помещали в 300 мл рабочего раствора. Состав рабочего раствора: 265 г карбоната натрия (х.ч.), 2.25 л воды, 0.75 л этилового спирта. Раствор перемешивали взбалтыванием только перед отбором проб.

Пробы по 0.3–1.0 мл отбирали через 12 ч. Количество выделившегося фенолфталеина находили фотометрически на длине волны 555 нм, соответствующей поглощению хиноидной формы фенолфталеина.

Состав отдельных фаз гетерогенной смеси после полного расслоения в растворе определяли из спектров ПМР, остаточное содержание фенолфталеина в матрице определяли из спектров ПМР или фотометрически, после растворения образца в ацетоне и осаждения в 100 мл рабочего раствора. Фазовые диаграммы строили методом визуального турбидиметрического титрования путем прибавления хлороформа к смеси полимеров до получения оптически прозрачного раствора. Молекулярную массу ПЛА рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = kM^\alpha$, $k = 1.05 \times 10^{-3}$ дл/г, $\alpha = 0.563$ [33].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полимеров

Ароматические полиоксалаты были получены по измененной и упрощенной методике [34] методом растворной акцепторной поликонденсации. Для точного дозирования оксалил хлорида применяли метод поликонденсационного титрования (медленное прибавление заведомого избытка хлорангидрида). Несмотря на имеющиеся в литературе указания на способы получения полиэфиров шавелевой кислоты [35], единственная достоверная методика содержится в статьях Соколова [32, 34], которую использовали в настоящей работе при синтезе серии алифатических и ароматических полиэфиров шавелевой кислоты. Необходимо отметить, что в условиях получения полиэфиров (ацилирование хлорангидридами в органических или водно-органических (межфазно) средах) фенолфталеин реагирует именно как бисфенол с образованием линейных полиэфиров, что было показано ранее [36]. Ароматические полиоксалаты характеризуются очень высокой

Таблица 1. Характеристики полиоксалатов

Мономеры	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$[\eta], \text{дл/г}$	Растворимость				
			$\text{C}_n\text{H}_m\text{Cl}_k^*$	ацетон	бензол	спирты	амидные
1,4-бутандиол	78–80	0.39	+	–		–	ограниченная
1,6-гександиол		0.87	+	–	+	–	+
1,10-декандиол		0.65	+	–	+	–	+
Резорцин	210–230		–	–		–	–
Бисфенол А	220–240		+	–		–	+
Фенолфталеин	215–250	0.32	+	–		–	+
Фенолфталеин : резорцин (1 : 1)	205–215		–	–		–	ограниченная
Фенолфталеин : резорцин (3 : 1)	190–200		+	–		–	+
Бисфенол А : резорцин (1 : 1)			–	–		–	–

* Хлоруглеводороды: CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

склонностью к деградации, по-видимому, катализируемой пиридиий гидрохлоридом, поэтому выделение из реакционной смеси высокомолекулярных продуктов является довольно сложным, несмотря на высокую вязкость реакционной смеси, свидетельствующую о получении в результате синтеза полимеров с высокими ММ. В литературе [34] для осаждения подобных полимеров предлагается применять смесь ацетона с изопропиловым спиртом, однако, по нашим данным, только использование сухого свежеперегнанного ацетона позволяет выделять ПФФО с предельным числом вязкости не менее 0.3 дл/г. В то же время алифатические полиоксалаты с высокими значениями предельных чисел вязкости (до 0.9 дл/г) могут быть получены без применения специальных приемов (в частности, с использованием для осаждения коммерчески доступных ацетона (ч.д.а.) и абсолютированного изопропилового спирта).

Полиэфир фенолфталеина и янтарной кислоты удалось получить только методом межфазной поликонденсации с сукцинил хлоридом. Осуществление реакции в растворе или расплаве приводило к интенсивно окрашенным низкомолекулярным продуктам.

Структуру полимеров подтверждали методом ЯМР спектроскопии. Характеристики полимеров представлены в табл. 1.

Для ароматических полиэфиров щавелевой кислоты характерны довольно высокие температуры плавления и ограниченная растворимость в обычных растворителях. Исследование ароматических полиоксалатов также осложняется их невысокой стойкостью по отношению к гидролизу. Напротив, алифатические полиоксалаты обладают сравнительно высокой растворимостью, достаточно стабильны при хранении, их синтез легко воспроизводится. Температуры плавления этих полимеров лежат в диапазоне ниже 100°C ,

что делает их привлекательными с точки зрения использования в смесях с ПЛА в расплаве.

ПФФО обладает наилучшей растворимостью среди ароматических полиоксалатов, кроме того, продукт щелочного гидролиза этого полимера (хиноидная форма Na-соли фенолфталеина) имеет интенсивную окраску, что делает удобным визуальный и фотометрический мониторинг гидролиза ПФФО. Поэтому все дальнейшие работы проводили с использованием именно ПФФО, а также ПГМО – наиболее типичного представителя алифатических полиоксалатов.

Совместимость полимеров

Тесты на совместимость полиоксалатов с ПЛА в растворе на качественном уровне проводили путем совместного растворения полимеров в равных соотношениях в хлороформе (суммарная концентрация около 10 мас. %). Образование эмульсии свидетельствовало о несовместимости полимеров в растворе. Из протестированных полимеров только полиоксалат на основе 2,5-диметил-2,5-гександиола (с боковыми заместителями в цепи) оказался совместимым с ПЛА в указанных условиях.

Для смесей ПЛА–ПФФО–хлороформ и ПЛА–ПГМО–хлороформ были построены фазовые диаграммы (рис. 1 и 2). Поскольку ПФФО является гидролитически нестабильным полимером, была исследована также модельная система с негидролизующим полимером на основе фенолфталеина, обладающим сходной жесткостью цепи – поли(фенолфталеин терефталатом) (ПФФТ) (рис. 3).

На диаграммах ясно прослеживается зависимость несовместимости полимеров от их молекулярной массы (для ПФФО–ПЛА и ПФФТ–ПЛА). Также заметно, что фазовое разделение ПЛА в

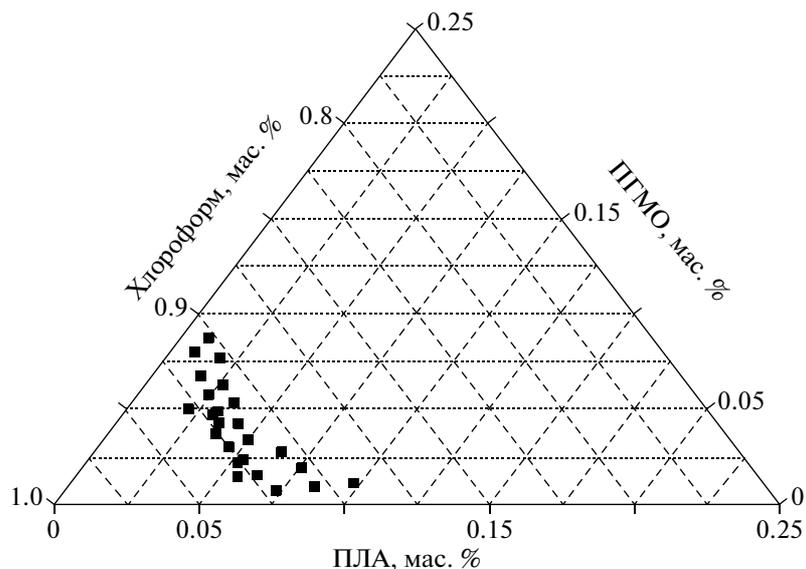


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы хлороформ–ПГМО–ПЛА с $M = 2 \times 10^4$.

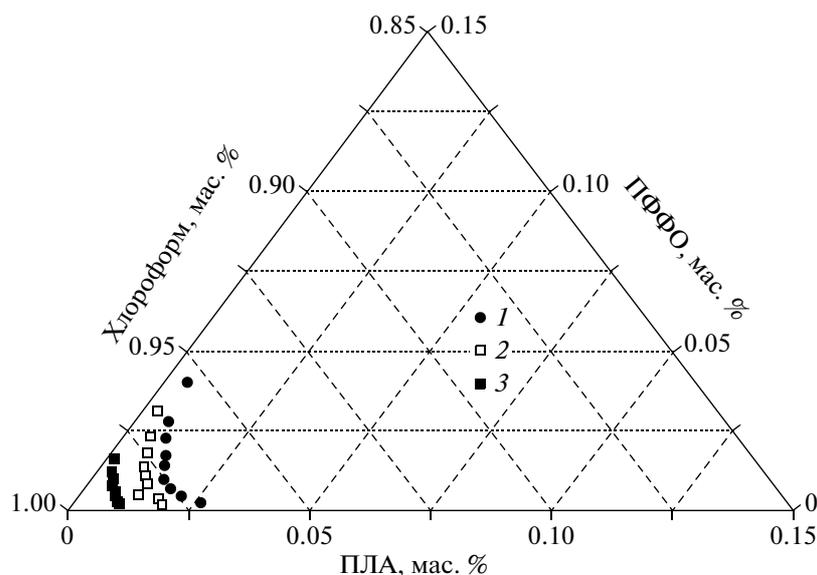


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы хлороформ–ПФФО–ПЛА с $M \times 10^{-4} = 2$ (1), 15 (2) и 20 (3).

растворе с ароматическими полиэфирами наступает при меньших концентрациях, чем в случае алифатического полиэфира (ПГМО).

Фазовое разделение полимеров ПЛА–ПГМО в расплаве исследовано методом ДСК. На рис. 4 и 5 приведены термограммы для каждого из компонентов смеси ПЛА и ПГМО в отдельности, а на рис. 6 – термограмма смеси ПГМО–ПЛА в соотношении 80 : 20 мас. %. Как и ожидалось, для чистого ПЛА наблюдается лишь переход, соответствующий расстеклованию аморфного поли-D,L-лактида (50°C), для ПГМО – пик, отвечаю-

щий за плавление кристаллитов полимера (80°C). На термограмме смеси четко фиксируется эндотермический пик, соответствующий плавлению ПГМО, что свидетельствует о присутствии в смеси отдельной фазы ПГМО. В связи с небольшим содержанием в смеси второго компонента ПЛА (всего 20 мас. %) переход, относящийся к стеклованию данного компонента в смеси, фиксируется плохо.

Деструкцию полученных полимеров в щелочных средах исследовали путем погружения стандартизованных образцов полимеров (пленок тол-

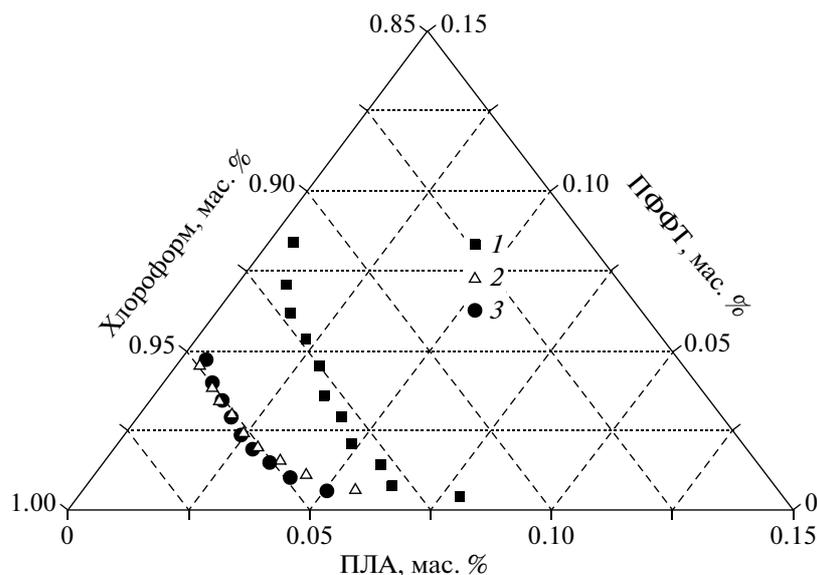


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы хлороформ–ПФФТ–ПЛА с $M \times 10^{-4} = 2$ (1), 15 (2) и 20 (3).

щиной 30 мкм или прессованных таблеток) в буферные растворы различного состава.

Ход гидролиза полимеров контролировали по уменьшению массы образцов, предельных чисел вязкости (ПГМО) и по выходу продуктов деградации (ПФФО, фотометрия).

Среди использованных в настоящей работе буферных рабочих растворов карбонатные растворы наименее агрессивны по отношению к ПЛА, сравнительно быстро деградирующему в щелочных условиях. Поэтому основное внимание было сосредоточено именно на растворах, содержащих карбонат натрия. Добавление 15–20% этилового спирта способствует лучшей смачиваемости поверхности образцов, а также существенно повы-

шает растворимость фенолфталеина, что является важным фактором при протекании гидролиза ПФФО. (Содержание спирта 20% – предельное для 0.5 М раствора карбоната натрия при 20°C.)

ПФФО быстро деградирует при $pH > 10$, при этом значении pH наблюдается практически полный переход фенолфталеина в натриевую соль (хиноидная форма), имеющую значительно большую растворимость в воде по сравнению с самим фенолфталеином, что приводит к существенному ускорению гидролиза. При более низких значе-

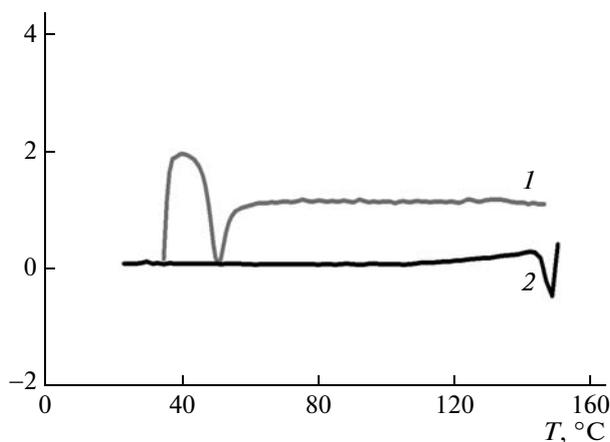


Рис. 4. Термограмма ДСК для образца ПЛА с $M = 2 \times 10^4$, полученная при нагревании (1) и охлаждении (2).

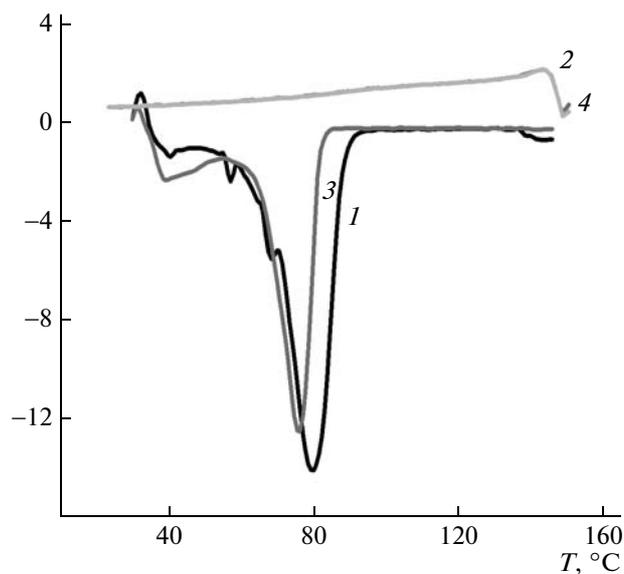


Рис. 5. Термограмма ДСК для образца полимера ПГМО. 1 – первое нагревание, 2 – первое охлаждение, 3 – повторное нагревание, 4 – повторное охлаждение.

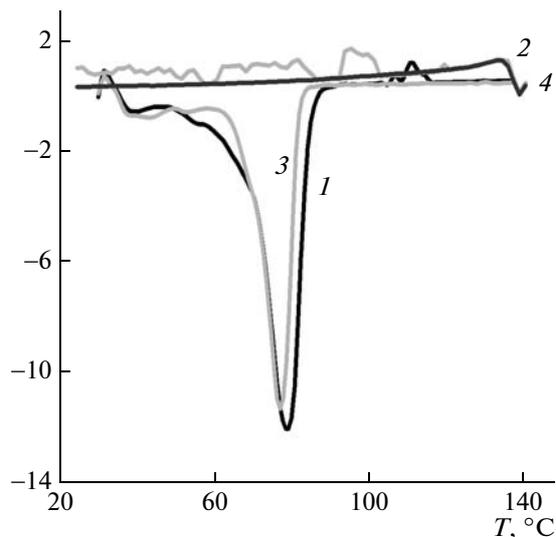


Рис. 6. Термограмма ДСК для смеси ПГМО–ПЛА в массовом соотношении 80 : 20. 1 – первое нагревание, 2 – первое охлаждение, 3 – повторное нагревание, 4 – повторное охлаждение.

ниях рН (вода, фосфатный буфер рН 7.4, гидрокарбонат натрия) образцы сохраняют свою форму в течение нескольких недель, однако полимер при этом практически полностью разрушается (рис. 7–9).

Деструкцию ПГМО, кроме прессованных дисков (рис. 10а, 10б) тестировали также на пленках (рис. 10в, 10г), полученных поливом из раствора.

Характеристики скорости деструкции полимеров суммированы в табл. 2.

Приготовление гетерогенных смесей

Для приготовления гетерогенных систем в качестве матрицеобразующего полимера использовали ПЛА, а также ПС (в качестве модели). Необходимость введения модельной системы была обусловлена фактом гидролиза самого ПЛА в выбранных нами условиях. Для исключения влияния этого фактора на конечную структуру трехмерного пористого скаффолда нами был выбран полимер, инертный в условиях отмывки порообразователя и при этом не совместимый с порообразующим полимером.

ПЛА или ПС смешивали с ПФФО в растворе в общем растворителе (хлороформе). При этом происходило формирование эмульсии, в которой дисперсионной средой является раствор более высокомолекулярного образца (ПЛА или ПС), а дисперсной фазой – раствор более низкомолекулярного образца (ПФФО). Были получены подобные эмульсии вплоть до содержания ПФФО 90 мас. %. При выдерживании эмульсии размер капле увеличивается до 0.7–1.0 мм, и заметное расслоение наблюдается через 8–10 мин после встряхивания. Выдерживание эмульсии в течение определенного времени было использовано для регулирования размеров капле эмульсии. По истечении этого времени полученную эмульсию выливали в петroleйный эфир (осадитель для

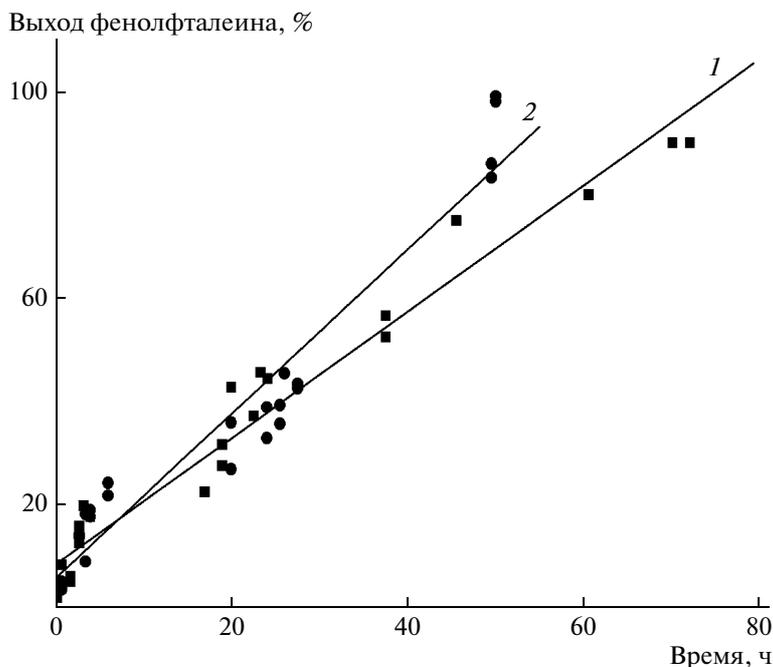


Рис. 7. Гидролиз ПФФО в щелочных средах: 1 – боратный буфер (0.05 М) рН 12, 2 – раствор NaOH с содержанием этилового спирта 20%.

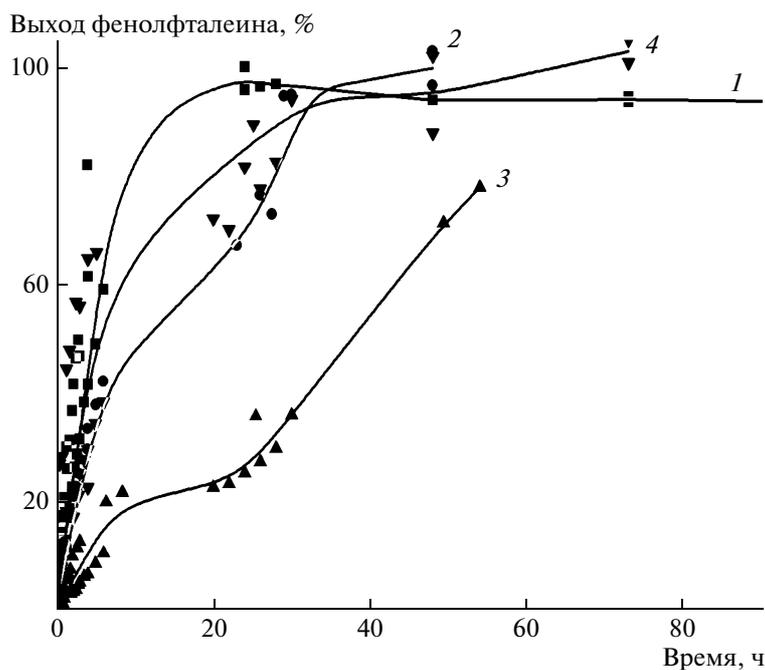


Рис. 8. Гидролиз ПФФО в карбонатных растворах. 1 – 0.5 М Na_2CO_3 с содержанием этилового спирта 20%, 2 – 0.5 М Na_2CO_3 , 3 – 0.1 М Na_2CO_3 , 4 – 1.0 М Na_2CO_3 .

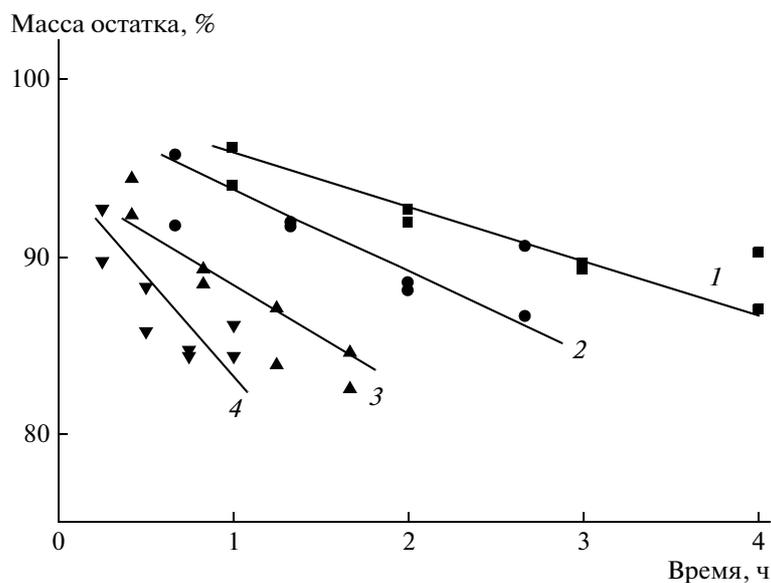


Рис. 9. Гидролиз таблетки ПФФО при различных pH: 1 – pH 8.7 – 0.5 М NaHCO_3 ; 2 – pH 10.0 – 0.25 М NaHCO_3 + 0.25 М Na_2CO_3 ; 3 – pH = 11.5 – 0.5 М Na_2CO_3 ; 4 – pH 11.8 – 0.5 М Na_2CO_3 с содержанием этилового спирта 15%.

обоих полимеров). При постановке работы предполагалось, что таким образом структура эмульсии фиксируется, так что формируется система сферических включений порошена, по размеру коррелирующих с размером капель эмульсии. На практике фиксация структуры эмульсии оказалась тесно связана с характером осаждения поли-

меров из раствора. Смеси ПФФО с ПС давали рассыпающийся осадок, не сохраняющий морфологию эмульсии, однако смеси ПФФО с ПЛА, образующие при осаждении пластичную, постепенно твердеющую массу, в значительной степени сохраняли структуру эмульсии, и в результате были получены образцы ПЛА со сферическими

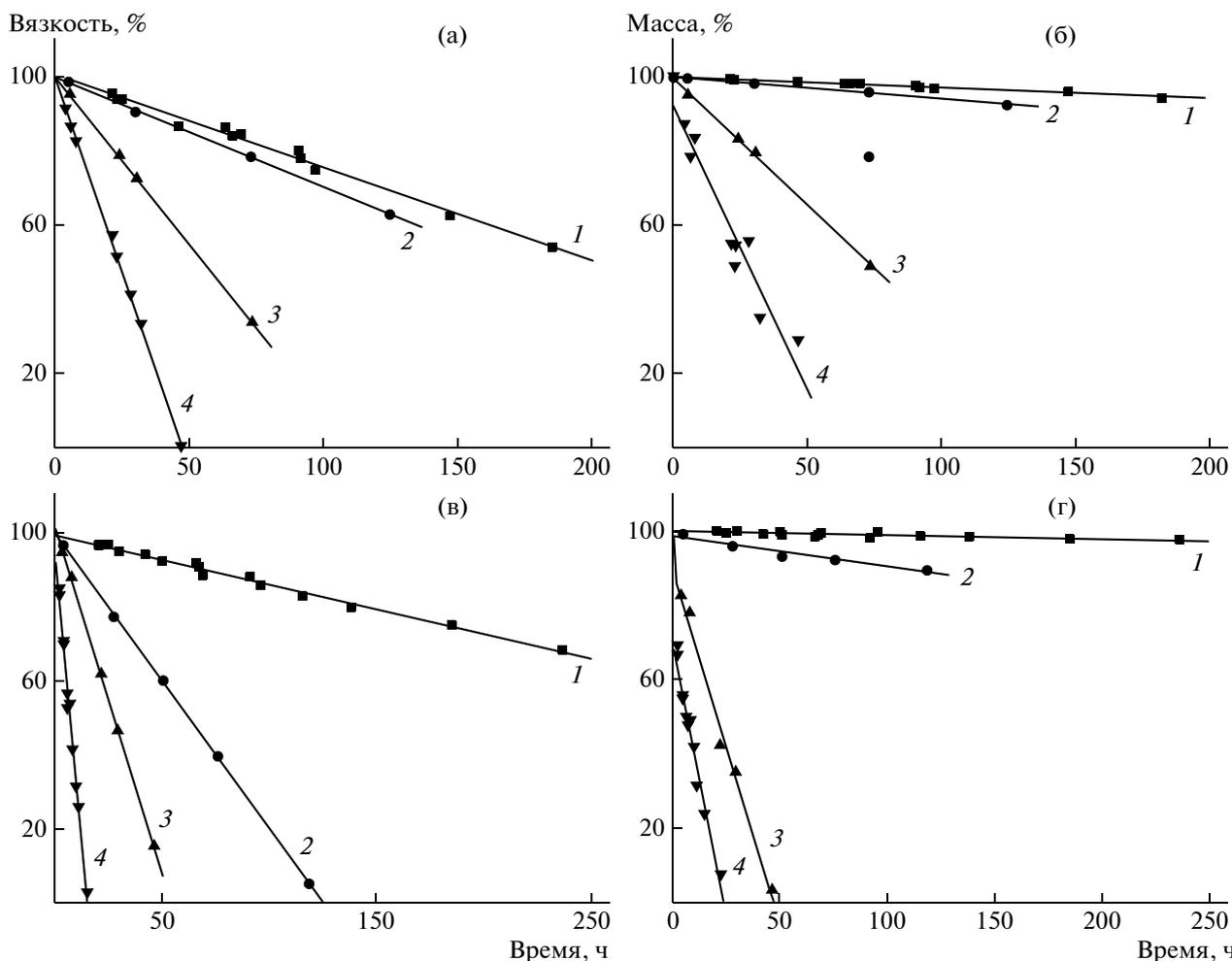


Рис. 10. Гидролиз таблетки ПГМО при различных рН. Зависимость остаточной вязкости (а, в) и массы полимера (б, г) от времени. 1: рН 8.7 – 0.5 М NaHCO_3 ; 2: рН 10.0 – 0.25 М NaHCO_3 + 0.25 М Na_2CO_3 ; 3: рН 11.5 – 0.5 М Na_2CO_3 ; 4: рН 11.8 – 0.5 М Na_2CO_3 с содержанием этилового спирта 15%. а, б – прессованные диски; в, г – пленки.

порами. ПГМО и другие алифатические полиоксалаты при осаждении из раствора выпадают в виде волокон, причем из полученной осадением массы полимера не удастся сформировать прочные таблетки методом холодного прессования. На основании предварительных данных можно предположить, что пара ПЛА–ПГМО может быть использована для получения гетерогенных смесей из расплава, как это сделано в работе [18].

Деграционное вымывание (выщелачивание) ПФФО из гетерогенных смесей проводили в тех же условиях, что и гидролиз ПФФО. В случае деградации ПФФО в матрице ПЛА или ПС лимитирующей стадией является диффузия рабочего раствора внутрь матрицы и диффузия продуктов реакции. Следствие диффузионных ограничений – увеличение времени вымывания фенолфталеина на порядок: с 30 ч для чистого ПФФО до 400 ч для смеси ПФФО–ПЛА (80 : 20).

Состав гетерогенных смесей имеет решающее значение для формирования пористых структур. При высоком содержании ПФФО свыше 90 мас. % утрачивается непрерывность матрицы вмещающего полимера, происходит разрушение образца при отмывании ПФФО. Низкое содержание по-

Таблица 2. Характеристики скорости деструкции полимеров

Образец	Время потери массы (ч) при разной рН			
	8.8	9.9	11.4	11.8
Пленка ПГМО	–	–	30/50	10/25
Таблетка ПГМО	–	–	75/125	25/60
Таблетка ПФФО	15/27*	9/17*	6/11*	3/5*

* В числителе – 50%-ная потеря массы, в знаменателе – 90%-ная.

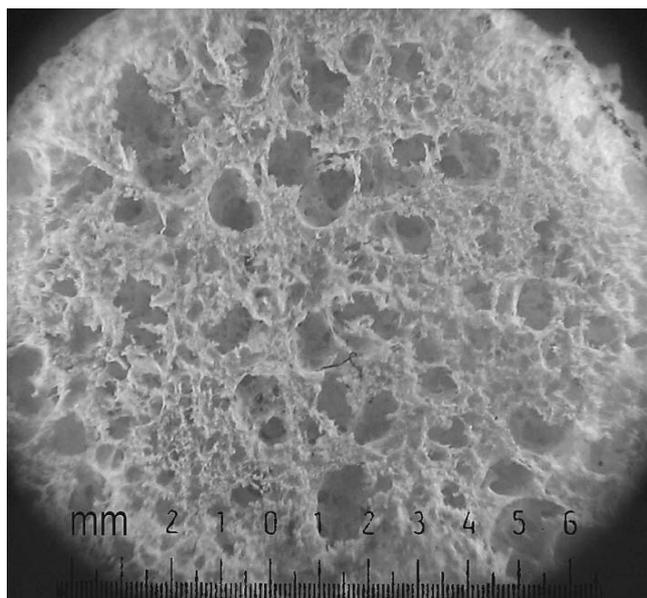


Рис. 11. Оптическая микрофотография пористого образца ПЛА. Общий вид образца.

рообразующего полимера (менее 70 мас. %) не обеспечивает непрерывность его фазы, так что в образце присутствуют изолированные области ПФФО, которые не извлекаются при гидролизе. При этом не наблюдается полного выхода фенолфталеина даже при очень длительном гидролизе. Следовательно, оптимальный состав смеси полимеров содержит 80 мас. % порогена (ПФФО). Именно для такого состава наблюдается практически полное извлечение фенолфталеина без критического разрушения матрицы.

Отметим, что при использовании ПЛА процесс отмывки ПФФО сопровождается существенной деструкцией вмещающего полимера. Полного разрушения образца не происходит, однако ПЛА теряет до 50% массы. Поэтому эксперименты по отмывке ПФФО проводили также на образцах ПС, инертных в щелочных средах.

Остаточное содержание ПФФО (фенолфталеина) в матрице ПЛА и ПС определяли по спек-

Таблица 3. Остаточное содержание ПФФО в матрице ПЛА

Исходный состав смеси, мас. %	Остаточное содержание ПФФО, мол. %	
	по данным ПМР	по данным фотометрии
50 : 50	1.2	—
70 : 30	1.6	1.4–1.6
80 : 20	0–1.0	0.5–1.5
90 : 10	0.5	—

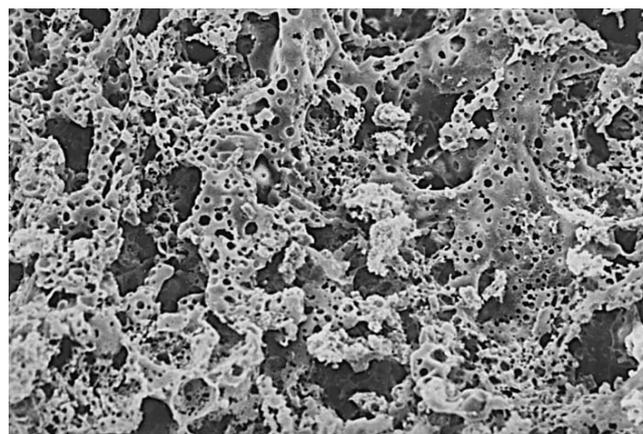


Рис. 12. Электронная микрофотография пористого образца ПЛА (100 мкм).

трам ПМР (полное растворение образца в $CDCl_3$) или фотометрически (полное растворение образца в ацетоне и осаждение в водно-щелочной раствор). Результаты приведены в табл. 3.

Пористые структуры и их морфология

В результате отмывания ПФФО из матрицы ПЛА или ПС были получены пористые образцы дискообразной формы. Для образцов ПС размеры оставались практически неизменными (18×4 мм), размер образцов ПЛА в результате собственной деградации составлял в среднем 12×3 мм. Пористость образцов оценивали исходя из средней плотности полимеров, массы и геометрических размеров.

Взаимосвязанность (непрерывность) системы пор при выщелачивании является прямым следствием полного извлечения порогена из матрицы.

Образцы ПЛА имели ярко выраженную сферическую пористость с крупными порами диаметром в ряде случаев до 1 мм и широким распределением по размерам пор (присутствуют поры размером менее 0.1 мм).

Образцы ПС характеризовались существенно более мелкими порами с нечетко выраженной формой. Микрофотографии образцов приведены на рис. 11, 12.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами была получена серия полимеров шавелевой кислоты и исследованы свойства этих полимеров. Скорость деструкции алифатических полиоксалатов на порядок, а ароматических — на два порядка превышает скорость деструкции ПЛА в аналогичных условиях. Полиэфиры шавелевой кислоты несовместимы с ПЛА и претерпевают фазовое разделение при растворении в общем растворителе. Проведены опыты

по селективному гидролизу полиоксалата в ПЛА-матрице и показано, что таким путем могут быть получены образцы пористого полилактида со сферическими пораами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung H.J., Park T.G.* // Adv. Drug Delivery Revs. 2007. V. 59. P. 249.
2. *Seal B.L., Otero T.C., Panitch A.* // Mater. Sci. Eng. 2001. V. 34. P. 147.
3. *Hou Q., Grijpma D.W., Feijen J.* // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. P. 247.
4. *Chen G., Ushida T., Tateishi T.* // Macromol. Biosci. 2002. V. 2. P. 67.
5. *Cai Q., Yang J.* // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 4483.
6. *Lickorish D., Guan L., Davies J.E.* // Biomaterials. 2007. V. 8. № 8. P. 1495.
7. *Zhang R.Y., Ma P.X.* // J. Biomed. Mater. Res. 2000. V. 52. P. 430.
8. *Murphy W.L., Dennis R.G., Kileny J.L., Mooney D.J.* // Tissue Eng. 2002. V. 8. № 1. P. 43.
9. *Hou Q., Grijpma D.W., Feijen J.* // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 1937.
10. *Chen G., Ushida T., Tateishi T.* // Macromol. Biosci. 2002. V. 2. P. 67.
11. *Schugens Ch., Marquet V., Grandfils C., Jerome R., Teyssie Ph.* // Polymer. 1996. V. 37. P. 1027.
12. *Chen V.J., Ma P.X.* // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 2065.
13. *Ma P.X., Choi J.W.* // Tissue Eng. 2001. V. 7. № 1. P. 23.
14. *Zorin I., Ovcharenko N., Batuto Y., Bilibin A.* // e-Polymers. 2003. 015 <http://www.e-polymers.org>
15. *Cai Q., Yang J.* // Biomaterials. 2002. V. 23. P. 4483.
16. *Koyama N., Doi Y.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 5843.
17. *Wang Y.Ch., Lin M.Ch., Wang D.M., Hsieh Hs.J.* // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 1047.
18. *Sarazin P., Roy X., Favis B.D.* // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 5965.
19. *Yuan Zh., Favis B.D.* // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 2161.
20. *Liu X., Ma P.X.* // Ann. of Biomed. Eng. 2004. V. 32. № 3. P. 477.
21. *Kricheldorf H.R., Kreiser-Saunders I., Damrau D.-O.* // Macromol. Symp. 1999. V. 144. P. 269.
22. *Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M.* // Polym. Int. 1998. V. 46. № 3. P. 177.
23. *Bong Ho Chang, Yang Chan Bae* // Polymer. 2004. V. 45. P. 8067.
24. *Lee S.-S., Jeong H.M., Jho J.Y., Ahn T.O.* // Polymer. 2000. V. 41. P. 1773.
25. *van de Witte P., Dijkstra P.J., Berg J., van den Berg W.A., Feijen J.* // J. Membrane Sci. 1996. V. 117. P. 1.
26. *Koyama K., Doi Y.* // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 5843.
27. *Кильдеева Н.Р., Гальбрайт Л.С., Вухорева Г.А., Миронов А.В.* // Четвертая Всероссийская Каргинская конференция "Наука о полимерах 21-му веку". М.: МГУ, 2007. Т. 3. С. 136.
28. *Zuideveld M., Gottschalk C., Kropfinger H.* // Polymer. 2006. V. 47. P. 3740.
29. *Li S.M., Garreau H., Vert M.* // J. Mat. Sci, Materials in Medicine. 1990. V. 1. P. 123, 131.
30. *Tsuji K., Ikada Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 59.
31. *Göpferich A.* // Biomaterials. 1996. V. 17. P. 103.
32. *Савинов В.М., Соколов Л.Б., Федоров А.А.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 7. С. 1335.
33. *Gupta A.P., Kumar V.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 4053.
34. *Савинов В.М., Соколов Л.Б.* // Пласт. массы. 1963. Т. 11. С. 65.
35. *Eareckson W.M.* // J. Polym. Sci. 1959. V. 40. P. 399.
36. *Morgan P.W.* // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. P. 437.

УДК 541.64:546.214

ДЕЙСТВИЕ ОЗОНА НА СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИНОВ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ

© 2010 г. А. А. Алиев*, О. А. Леднева**, А. А. Попов**

*Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана
AZ 1141 Баку, ул. Ф. Агаева, 9

**Учреждение Российской академии наук
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 05.02.2009 г.

Принята в печать 09.06.2009 г.

Изучены некоторые закономерности деструкции смесей ПЭ–ПП с малым содержанием (до 5 мас. %) одного из компонентов под действием электрического разряда и озонирования. Основной причиной электрического старения являются окислительные процессы, изученные путем исследования содержания групп С=О в зависимости от состава смесей. Получены сведения об изменении диэлектрических характеристик смесей, подвергнутых действию электрического разряда и озона. Показано, что смеси ПЭ с малыми добавками ПП обладают наибольшей стойкостью к действию электрического разряда и озона, а смеси ПП с малыми добавками ПЭ – наименьшей.

ВВЕДЕНИЕ

Под воздействием разрядов в воздухе при атмосферном давлении образуется озон. Озон – аллотропная модификация кислорода, обладающая исключительной реакционной способностью, и реакции с его участием протекают очень быстро [1]. В практической деятельности наиболее часто озон получают в озонаторах с помощью электрического разряда. При прохождении через зону разряда кислорода наблюдается ряд электрохимических реакций, в частности образование атомов кислорода [2, 3].

Полученный атомарный кислород реагирует с молекулой кислорода, образуя озон; если присутствует достаточно большое количество озона, последний реагирует с атомами кислорода, превращаясь в его молекулы.

Цель настоящей работы – исследование изменения структуры смесей ПЭ–ПП с малым содержанием (до 5 мас. %) одного из компонентов под действием электрических разрядов в воздухе и при озонировании. Так как основной причиной электрического старения являются окислительные процессы, степень образования карбонильных (С=О) групп мы определяли в зависимости от состава смеси, а также изучали изменение диэлектрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Озон получали с помощью электрического разряда в кислороде. Озонатор был изготовлен в виде коаксиального стеклянного цилиндра с величиной зазора между стеклянными барьерами 2 мм. К озонатору прикладывали электрическое напряжение 9 кВ такое же, как и при воздействии разрядов. Из озонатора струя кислорода с озоном концентрации 1.22 об. % по стеклянной трубке со скоростью 15 см³/с поступала в ячейку с образцами смесей. Концентрацию озона определяли йодометрическим методом.

Смеси ПП с ПЭ готовили из неингибированных изотактических порошков ПП ($M_w = 2.86 \times 10^5$, $M_n = 6.23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 4.6$, степень кристалличности $\chi = 64$) и ПЭ ($M_w = 4.15 \times 10^4$, $M_n = 2.71 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.53$, $\chi = 49$) на шаровой мельнице в течение 60 мин с последующим пропусканием через микроэкструдер с тремя регулируемые температурными зонами – 140, 160, 190°C. Изотропные пленки получали прессованием экструдата в течение 30 мин при 200°C и давлении 200 атм на подложке из полиимидной пленки. Толщина пленок составляла 100–120 мкм. Пленки закаляли в воде при 30°C сразу после прессования.

Воздействие электрических разрядов осуществляли в несимметричной испытательной ячейке, состоящей из плоского металлического электрода, на который помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора величиной 1.5 мм и стеклянной пластины той же толщины: высокое электрическое напряжение

E-mail: ablasan@rambler.ru (Алиев Абласан Амирастан оглы).

$U = 9$ кВ промышленной частоты прикладывали к металлизированному покрытию на внешней поверхности стеклянной пластины.

Степень окисления измеряли с помощью спектрофотометра "Specord JR-75" по ИК-поглощению полосы 1720 см^{-1} . Диэлектрические характеристики (тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и емкость после озонирования) определяли цифровым измерителем Е7-8 на частоте 1 кГц, используя латунные электроды с закругленными краями диаметром 2 см. Перед измерением на образцы с помощью вазелинового масла притирали станиоловую фольгу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПП менее устойчив к окислительной деструкции, чем ПЭ, что объясняется наличием в макромолекулах ПП третичных атомов углерода. Поэтому кажется, что введение в ПП добавок ПЭ должно повысить его стойкость к окислению, а введение ПП в ПЭ, наоборот, снизить ее. Однако из экспериментальных данных следует, что в области малых (до 5 мас. %) добавок введение ПЭ в ПП делает его менее стойким к окислению, чем индивидуальный ПП, а введение ПП в ПЭ препятствует окислению. Так, образование карбонильных групп, обусловленное и действием электрических разрядов, и озонированием, у смеси ПП + 0.5–1.0 мас. % ПЭ происходит гораздо более интенсивно, чем у индивидуального ПП (рис. 1а), а в образцах ПЭ + 1–2 мас. % ПП карбонильных групп при тех же условиях образуется значительно меньше, чем в случае индивидуального ПП (рис. 1б).

Это свидетельствует о том, что в полимерных смесях в области малых добавок одного из компонентов интенсивность окислительных процессов обусловлена не химическим строением макромолекул, а в первую очередь физической структурой смеси.

Как в ПЭ, так и в изотактическом ПП кристаллические области непроницаемы и недоступны для кислорода, и окислительные процессы локализованы в аморфной фазе, причем интенсивность окисления зависит от микроструктуры аморфных участков: участки с рыхлой дефектной структурой при одинаковых условиях окисляются значительно интенсивнее, чем участки с плотной однородной структурой [4]. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что образцы ПП с малыми добавками ПЭ имеют более дефектную структуру, чем индивидуальный ПП, а введение ПЭ в ПП разрыхляет структуру последнего [5–7].

В работе [8] предполагается, что образование рыхлой или однородной структуры смеси связано с различием в температуре плавления ее компонентов. Если температура плавления добавки вы-

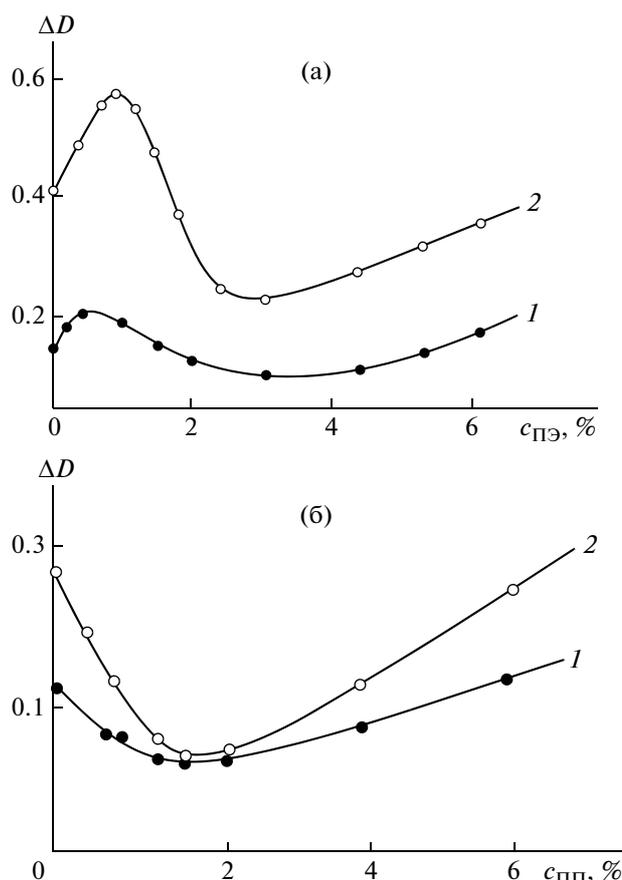


Рис. 1. Изменение содержания групп $\text{C}=\text{O}$ в смеси ПЭ–ПП под действием озона (1) и электрических разрядов (2) в зависимости от концентрации ПЭ (а) и ПП (б). Время обработки 15 ч.

ше, чем основного компонента, то макромолекулы добавки теряют свою подвижность раньше. При концентрационном соотношении компонентов, соответствующем фазовому расслоению, частицы добавки образуются, когда матрица еще находится в состоянии расплава, т.е. рост структурных элементов матрицы при ее отверждении затруднен, и в твердом состоянии она будет иметь дефектные участки. Если же температура плавления добавки ниже, чем основного компонента, то рост структурных элементов матрицы осуществляется нормально, а макромолекулы добавки заполняют неоднородности между структурными элементами матрицы, и смесь имеет более совершенную структуру.

Однако температура плавления ПЭ (410 К) меньше, чем ПП (450 К), т.е. добавка ПЭ в ПП должна приводить к более совершенной структуре, а не наоборот. Кроме того, в работе [8] показано, что экстремумы характеристик в момент фазового расслоения наблюдаются и в смесях, полученных из раствора, тогда нет смысла говорить о

Значения ϵ и $\text{tg}\delta$ озонированных образцов смесей ПЭ–ПП

Смесь	Соотношение компонентов, мас. %	$\epsilon_{20} \times 10$	$\text{tg}\delta_{20} \times 10^{-4}$	$\text{tg}\delta_{\text{макс}} \times 10^{-4}$
ПЭ–ПП	0	2.6	12	65
	0.5	2.4	8	19
	1.0	2.0	8	16
	2.0	2.0	12	16
	3.0	3.0	26	42
ПП–ПЭ	0	3.2	10	145
	0.5	3.5	55	178
	1.0	3.6	49	155
	2.0	3.5	48	142
	3.0	3.3	28	130

различия в температурах плавления компонентов.

Замедление процессов окисления смесей ПЭ–ПП в области малых добавок ПП в ПЭ объясняется формированием более совершенной по сравнению с чистым ПЭ надмолекулярной организации. В работе [9] формирование более дефектных или более совершенных надмолекулярных структур объясняется условиями кристаллизации модификатора, а именно: протекает ли процесс его кристаллизации в расплавленной матрице, кристаллизация которой начинается позже, чем кристаллизация модификатора, или когда кристаллизация матрицы происходит в присутствии модификатора, кристаллизация которого начинается позже кристаллизации матрицы, в результате чего его макромолекулы затрудняют рост структурных элементов матрицы.

Именно в первом случае, т.е. при введении малых добавок ПП, который имеет более высокую температуру плавления, чем ПЭ, и соответственно начинает первым кристаллизоваться еще в расплавленной матрице и служит зародышами кристаллизации ПЭ, формируется более совершенная надмолекулярная структура. Следствием этого является большая устойчивость к действию

электрических разрядов и озона (рис. 1б). Во втором случае (рис. 1а) молекулы ПЭ затрудняют рост структурных элементов ПП, приводя к повышению содержания менее совершенных надмолекулярных структур и к снижению стойкости к действию электрических разрядов и озона.

Окисление как индивидуальных полимеров, так и их смесей приводит к увеличению относительной диэлектрической проницаемости ϵ и $\text{tg}\delta$, а также к появлению в температурной зависимости $\text{tg}\delta$ новой области потерь в интервале 310–350 К, обусловленной методикой приготовления образцов, а именно закалкой, когда после прессования при 200°C пленки сразу же погружаются в воду, в результате чего в образцах возникают внутренние напряжения, которые релаксируют при нагревании. В таблице приведены зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$, измеренные при комнатной температуре (ϵ_{20} и $\text{tg}\delta_{20}$ соответственно), а также величина $\text{tg}\delta$ в максимуме новой области потерь $\text{tg}\delta_{\text{макс}}$ для образцов, подвергнутых озонированию в течение 15 ч. Видно, что чем более окислен образец, тем рост ϵ и $\text{tg}\delta$ больше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Н.Н., Попов А.А., Алиев А.А., Заиков Г.Е. // Тез. докл. 2 Всесоюз. конф. "Пути повышения эффективности использования вторичных ресурсов". Кишинев, 1989. С. 347.
2. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 465.
3. Шибряева Л.С., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Петров О.Б., Корж Н.Н., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 424.
4. Эммануэль Н.Н., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. С. 182.
5. Леднева О.А., Попов А.А. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 6. С. 37.
6. Алиев А.А., Горбунов А.М. // Тр. Всесоюз. совещ. по физике диэлектриков. Томск, 1988. С. 77.
7. Ливанова Н.М., Попов Е.С., Леднева О.А., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 1. С. 51.
8. Липатов Ю.С., Лебедев Ю.В. // Физ.-хим. механика и лиофильность дисперсных систем. Республ. межвед. сб. Киев: Наукова думка, 1982. № 14. С. 3.
9. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.

УДК 539.199:541.64

ФОНОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА¹

© 2010 г. Б. Б. Колупаев*, В. В. Клепко*, Е. В. Лебедев*, Б. С. Колупаев**

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48

**Ровненский государственный гуманитарный университет Министерства образования и науки Украины
33000 Ровно, Остафова, 31

Поступила в редакцию 13.09.2007 г.

Принята в печать 05.03.2009 г.

Исследованы фононная релаксация и внутреннее трение в наполненном каолином и бентонитом ПВХ. Установлено, что, изменяя температуру и(или) содержание высокодисперсного минерального наполнителя в ПВХ, можно регулировать вклад фононной вязкости, демпфирующей силы и эффекта вязкости в диссипацию энергии ультразвуковых колебаний в мегагерцевом диапазоне частот. Динамический характер измерений позволил дифференцировать эффекты релаксации в композите и указать пути их направленного изменения.

Эволюция представлений о поведении полимеров в механических динамических полях [1] показала, что использование классической теории вязкоупругих сред [2] сталкивается с определенными трудностями при решении задачи многих тел [3]. Особенно это касается аморфных полимеров, в которых могут существовать только флуктуационные (что не исключает дискретность их формы) структурные элементы с конечными временами жизни τ_{ik} [4]. Их именуют микроблоками или суперсетками [5], и они могут существовать достаточно долго, т.е. $\tau_{ik} \gg t$ (где t – период УЗ-колебаний частоты ω). Наличие меж- и внутримолекулярного взаимодействия приводит к тому, что в случае локальной и/или сегментной подвижности сохраняется взаимодействие между элементами структуры.

Согласно работе [6], движение системы таких структурных элементов может быть представлено суперпозицией нормальных колебаний или мод, каждая из которых характеризуется частотой ω_i , энергией $E = \hbar\omega_i$ и импульсом P_i . Рассмотрение моды звуковых колебаний как квазичастицы (фонона) весьма эффективно при обсуждении физики вопроса и с чисто математической точки зрения [7]. Одну из первых попыток применить фононную теорию к аморфным веществам предпринял Klemens [8]. Он показал, что наиболее важным критерием структурного рассеяния энергии является соотношение между длиной

волны фонона и длиной упругой корреляции. При этом средняя длина свободного пробега фононов \bar{l} в полимерах определяется взаимодействием фононов друг с другом (фононный газ [8]) и с дефектами [9]. Ziman [7] установил, что существует рассеяние фононов в результате изменения их скорости v при переходе от одной точки аморфного тела к другой. В полимерах возможно распространение продольных l и поперечных t волн с разной скоростью ($v_l > v_t$) [10]. Это позволяет говорить о длинноволновых модах звуковых волн с различными поляризациями [6]. Следует добавить, что речь идет о достаточно длинноволновых модах ($\omega \ll \omega_D$, где ω_D – частота Дебая), и частота колебаний ω_i соответствует малым энергиям. Следовательно, спектр механических потерь можно сопоставить [11] со свойством фононного газа, в котором фононы взаимодействуют друг с другом и состав которого может меняться во времени.

Релаксационный спектр элементов структуры полимера можно также рассчитать и проанализировать при помощи уравнений классической теории вязкоупругих сред [2]. Однако здесь остается нерешенным вопрос диссипации энергии в полимере при сдвиговой деформации под действием УЗ-поля. Дело в том, что сдвиговая волна не производит изменения объема, а значит, и теплового эффекта, и термоупругое поглощение [12] не связано с данной волной. При этом внутреннее трение, обусловленное колебаниями структурных элементов аморфного полимера, может быть двух типов [10]. Первый тип представляет собой динамическое внутреннее трение за счет демпфирующих сил, противодействующих движению ло-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Украины по программе 0106U000490.

E-mail: Boris_Kolupaev@ukr.net (Колупаев Борис Борисович).

кального и/или сегментного уровня. Выражение для него получается путем решения уравнения движения закрепленного участка суперсетки [6], который колеблется под действием внешнего УЗ-поля. Второй тип диссипации энергии обусловлен отрывом суперсетки от узлов закрепления. В данном случае ввиду малости энергии УЗ-колебаний этот тип внутреннего трения нами не рассматривается. Изменение внутреннего трения в широкой области температур за счет действия демпфирующей силы на единицу длины кинетического элемента структуры связывают с коэффициентом торможения B , обусловленным термоупругим механизмом и фононным рассеянием. Однако остается нерешенным вопрос определения вклада фононной динамической вязкости и движения элементов структуры в диссипацию энергии в полимерных композиционных материалах в мегагерцевом диапазоне их деформаций.

Соответственно цель работы состояла в том, чтобы, используя элементы фононной теории аморфных тел и классическую теорию вязкоупругих сред, ультразвуковым методом исследовать вклад фононной вязкости и демпфирования в величину внутреннего трения гетерогенных систем на основе ПВХ.

МОДЕЛЬ

В качестве модели макромолекулу ПВХ представим в виде одномерного кристаллоподобного “жемчужного ожерелья” [5] и, следуя Дебаю, рассчитаем решеточное значение волнового вектора $k_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$ (N – число структурных элементов тела с объемом V) [10]. Оказалось, что $k_D = 1.6 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$, а минимальная длина волны $\lambda_D = 2\pi/k_D = 3.9 \times 10^{-10} \text{ м}$ соизмерима с размером мономерного звена $(-\text{CH}_2\text{CHCl}-)_n$ ПВХ. Следовательно, в ПВХ-системе не могут распространяться волны с $\lambda < 2\lambda_D$, что соответствует дебаевской частоте ω_D ($\omega_D = v_l k_D$, где v_l – скорость распространения поперечных колебаний в системе), равной $2.4 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$. В проведенных экспериментальных исследованиях реализуется условие $\omega \ll \omega_D$. При этом считаем, что энергия для различных типов колебаний и направлений выравнивается по фононному механизму за время релаксации τ . Если ввести представления о стрелке действия [4] в виде импульса УЗ-поля, тогда, согласно принципу Вильямса–Ландела–Ферри [13], при $\omega = \text{const}$ с изменением температуры весь релаксационный спектр смещается и деформируется. С учетом того, что время релаксации τ определяется в основном теми же процессами,

какие имеют место при теплопроводности [14], имеем

$$\tau = \frac{\bar{l}}{\bar{v}} = \frac{3\lambda}{C_V \bar{v}^2} \quad (1)$$

Здесь \bar{v} – средневзвешенное значение скорости поперечных и продольных волн; λ – теплопроводность; C_V – удельная теплоемкость единицы объема материала.

Величину \bar{v} определим как в работе [10]

$$\bar{v}^3 = v_l^3 \frac{3}{2 + (v_l/v_t)^3} \quad (2)$$

Соответственно фононную вязкость запишем следующим образом:

$$\eta_1 = \frac{E_0 \tau}{3} = \frac{E_0 \lambda}{C_V \bar{v}^2}, \quad (3)$$

где E_0 – полная тепловая энергия по теории Дебая [11].

Пользуясь выражением (1), согласно которому

$$\bar{l} = \frac{3\lambda}{C_V \bar{v}}, \quad (4)$$

по измеренным значениям λ , C_V , а также вычисленной величине \bar{v} , находим \bar{l} для ПВХ-системы.

Определим, следуя работе [6], вклад фононной вязкости в величину поглощения сдвиговой УЗ-волны:

$$\text{tg} \delta_1 = \frac{2\omega \eta_1}{\rho v_l^2} \quad (5)$$

(ρ – плотность системы; $\omega = 0.4 \text{ МГц}$).

Предполагают, что восстановление равновесия в фононном газе требует увеличения энтропии S системы, а это по мере повышения температуры T приводит к дополнительной диссипации УЗ-волны [7]. Действительно, проведенные в соответствии с работой [15] расчеты показывают, что для ПВХ при $T = T_g$ величина $S \approx 3 \times 10^{-2} \text{ кДж/моль}$, и под действием УЗ-волны возможна реализация энтропийного механизма релаксации. Это дает возможность исследовать диссипацию энергии с учетом демпфирующей силы, которая действует на единицу длины кинетического элемента ПВХ [6]:

$$B = \frac{\omega_0^2 M \text{tg} \delta_2}{\omega} \quad (6)$$

Здесь ω_0 – собственная частота колебаний элемента структуры, M – эффективная масса элемента на единицу длины, δ_2 – фазовый сдвиг осциллирующего напряжения. Величину ω_0 определяют, исходя из модели макромолекулы, концы которой жестко закреплены [5]. Тогда

$$\omega_0 = (3kT/Mnl^2)^{1/2}, \quad (7)$$

где n и l – число и длина мономерных звеньев макромолекулы.

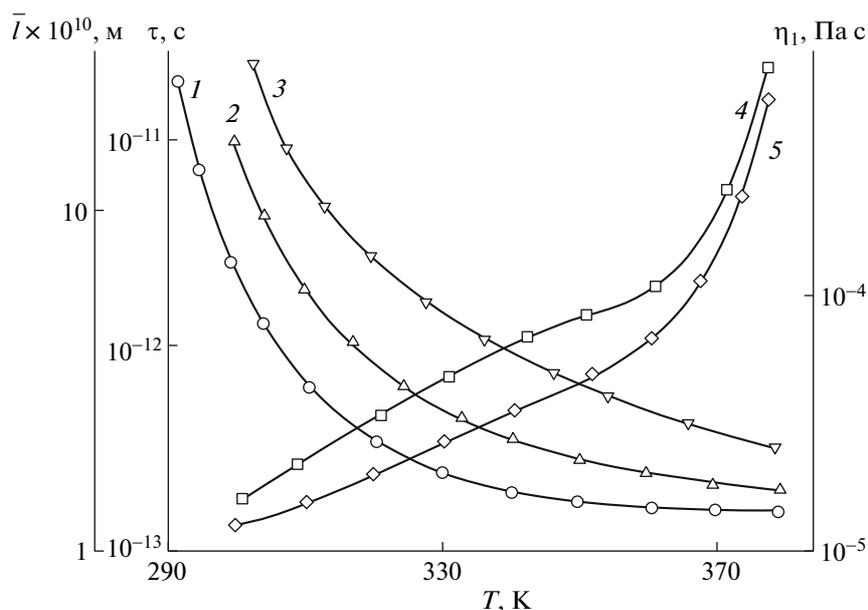


Рис. 1. Температурные зависимости \bar{l} (1, 2), τ (3) и η_1 (4, 5) для ПВХ-систем: 1, 4 – ПВХ; 2 – ПВХ + 8% каолина; 3 – ПВХ + 4% бентонита; 5 – ПВХ + 12% бентонита.

Диссипативные эффекты при переменном напряжении, особенно в случае линейных полимеров, описывают также с помощью динамической вязкости [6]

$$\eta' = \sigma'' / \omega \tag{8}$$

(σ'' – модуль потерь).

При рассмотрении процесса тепловой активации необходимо также учитывать изменение эффективной длины кинетических единиц ПВХ. Известно [13], что если сегмент с длиной l , меньшей общей длины макромолекулы, принимает конфигурацию с энергией $E \geq E_0$, он создает дополнительный вклад в диссипацию энергии. Предположим, что вероятность пребывания такого сегмента с более высокой конфигурационной энергией удовлетворяет уравнению Больцмана [6]. Тогда по мере повышения температуры начинает реализовываться не только локальная, но и сегментная подвижность элементов структуры ПВХ-систем. С учетом того, что $\omega = 0.4$ МГц = const, определим общую длину способных двигаться элементов структуры композита L в зависимости от температуры как [16]

$$L = \frac{\pi^2}{2(1-\nu)} \left(\frac{\text{tg} \delta_2 M \sigma}{\omega B \rho} \right)^{1/2}, \tag{9}$$

где ν – коэффициент Пуассона, σ – модуль сдвига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали переосажденный ПВХ-С-63-59М с $M = 1.4 \times 10^5$ и $T_g = 354$ К (“Каустик”, Башкортостан). Наполнителями служили высокодисперсные порошки Просьяновского каолина и Пыжевского бентонита, средний размер частиц которых соответственно составлял 2.0 и 0.3 мкм. Образцы готовили методом горячего прессования при 403 К в режиме температура–давление при давлении 10.0 МПа. Наполнители вводили в ПВХ путем их совместного осаждения из общей дисперсной среды.

Акустические свойства ПВХ-систем исследовали на частоте $\omega = 0.4$ МГц импульсным методом совместно с методом вращающейся пластины при продольной деформации l и сдвиге t [4]. Плотность ρ композиций определяли согласно работе [4]. В основу расчета числа мод звуковых колебаний изотропного ПВХ как аморфного вещества положена фононная теория теплоемкости и теплопроводности Дебая [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что по мере повышения температуры сдвиговая фононная вязкость ПВХ-систем увеличивается. В области $290 \text{ К} \leq T < T_g$ рост η_1 является линейным. Однако при $T \geq T_g$ зависимость η_1 от T отклоняется от линейной. Это обусловлено все возрастающим обменом энергии между фононами за счет увеличения их импульса и количества.

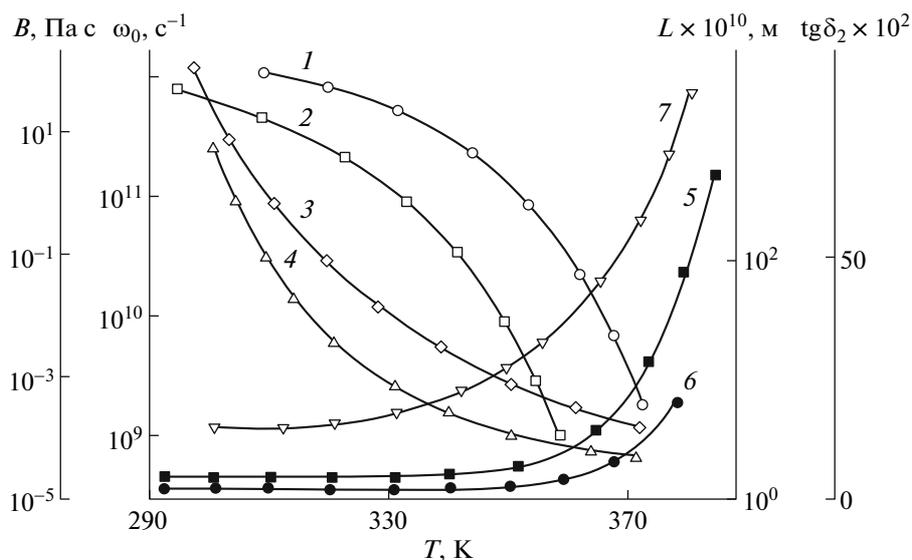


Рис. 2. Температурные зависимости B (1, 2), ω_0 (3, 4), $\text{tg} \delta_2$ (5, 6) и L (7) для ПВХ-систем: 1–4 – ПВХ с $n = 10$ (1, 3, 4) и 10^2 (2); 5, 6 – ПВХ + 6% бентонита (5 – эксперимент, 6 – расчет по формуле (5)); 7 – ПВХ + 4% каолина.

Характерно, что величина η_1 зависит от типа и содержания наполнителя в композите. Так, для систем ПВХ + бентонит при 300 К в диапазоне содержания ϕ бентонита 0–12.0 об. % величина η_1 изменяется незначительно. Однако по мере повышения температуры фоновая вязкость растет. Такой характер изменения величины η_1 наблюдается для всех ПВХ-систем.

На рис. 1 представлены также температурные зависимости τ и \bar{T} для ПВХ-систем. Видно, что эти величины нелинейно зависят от T и определяются типом и содержанием ингредиентов композита. С использованием данных по температурной зависимости теплопроводности и теплоемкости C_p рассмотренных ПВХ-систем [15] установлено, что в диапазоне $T \geq T_g$ интенсивность изменения величин \bar{T} и τ уменьшается, и они стремятся к постоянным значениям (рис. 1). Поскольку при $290 \text{ K} \leq T < T_g$ время приложения и снятия напряжения сдвига больше t_i ($t_i = 2\pi\omega_0^{-1}$), можно считать, что фононы распространяются в ПВХ-системе, деформация которой модулируется УЗ-волной, образующей области локального уплотнения – разрыхления структуры. Таким образом, по мере повышения температуры происходит дополнительная потеря энергии сдвиговой УЗ-волны, которая соответствует вязкому демпфированию.

На рис. 2 представлены температурные зависимости величины B , определенной по соотношению (6) для ПВХ-систем. Оказалось, что при повышении T , равно как и при увеличении количества мономерных звеньев n , величина B нели-

нейно уменьшается. Особенно интенсивно это уменьшение происходит в области $T \geq T_g$. Введение бентонита в ПВХ дает большой вклад в величину B , чем введение каолина при $n, \phi, T = \text{const}$. Как следует из результатов, представленных на рис. 2, при повышении T величина $\text{tg} \delta_2$ возрастет с характерным стремлением к максимуму в области $T = T_g$ [10]. Однако с ростом температуры вклад демпфирующей составляющей в общую диссипацию энергии уменьшается. В то же время вклад фоновой составляющей возрастает, особенно интенсивно при $T \geq T_g$. Видимо, это обусловлено тем, что в ПВХ энергия внутримолекулярных связей U_1 ($U_1 \approx 420 \text{ кДж/моль}$) на порядок больше энергии межмолекулярных связей U_2 ($U_2 \approx 42 \text{ кДж/моль}$), а при $T_g \geq T$ величина \bar{T} становится соизмеримой с линейными размерами мономерного звена и реализуется интенсивное рассеяние фононов на локальных модах. При этом массивный атом Cl выступает в роли дефекта, обуславливающего дополнительную диссипацию энергии. Кроме того, сложную решетку ПВХ [17], которая образуется линейной цепью типа АВ АВ, где А – группы CH_2 (масса $M_A = 28.3 \times 10^{-27} \text{ кг}$), а В – CHCl ($M_B = 34.2 \times 10^{-27} \text{ кг}$), характеризует наличие одной акустической ветви продольных колебаний и двух акустических ветвей поперечных колебаний. Под действием температурного ($T_g \leq T \leq 380 \text{ K}$) и УЗ-поля возможна сегментальная подвижность: падающая УЗ-волна вызывает вибрацию структурного элемента в переменном поле напряжений, в результате чего генерируются и излучаются волны и происходит эффективное

рассеяние падающей волны. Если, согласно квантово-механическому подходу, учесть взаимодействие колеблющегося структурного элемента с фононным полем [18], то оказывается, что фононы поглощаются и излучаются колеблющимся структурным элементом, энергия которого квантуется. Это эквивалентно тому, что по мере повышения температуры возрастают число фононов N и их импульс P , а значит, и вклад фононной вязкости в поглощение сдвиговой волны ($\eta_1 = NP\bar{l}/3$ [8]). Такая точка зрения находит подтверждение при анализе ИК-спектров ПВХ.

Согласно работе [19], макромолекула ПВХ в преимущественной конформации представляет собой вытянутый плоский зигзаг. Элементарная ячейка содержит мономерную цепь при длине связей C–H, C–C и C–Cl соответственно по 1.093×10^{-10} , 1.540×10^{-10} и 1.789×10^{-10} м; углы – тетраэдрические. Нормально-координатный анализ изменений частотного спектра ПВХ показывает [19], что по мере повышения температуры системы интенсивно растет количество структурных единиц незначительной ММ (область 2820, 2849, 2920 и 2967 см^{-1}). С учетом того, что макромолекула исходного ПВХ состоит из n ($n \sim 2 \times 10^3$) мономерных звеньев, значения собственной частоты их колебаний, определенные по соотношению (7), лежат в диапазоне $10^{12} - 10^9 \text{ с}^{-1}$ (рис. 2). Таким образом, на возмущение в виде внешнего силового или энергетического поля в первую очередь реагируют структурные элементы с незначительным временем релаксации τ (рис. 1) и малой ММ. По мере реализации локальной ($T \leq T_g$) и сегментной ($T \geq T_g$) подвижности изменяется энергетическое и энтропийное состояние системы, которое характеризуется величинами B , η_1 (рис. 1, 2). На рис. 2 представлены также результаты эксперимента и расчета по формуле (5) вклада сдвиговой вязкости (8) в величину внутреннего трения $\text{tg} \delta_2$ ПВХ-систем. При $T_g \leq T \leq 380 \text{ К}$ дополнительно к рассеянию фононов на локальных модах в потерю энергии вносит вклад подвижность элементов структуры, длина L которых возрастает (рис. 2), как и величина их импульса ($2 \times 10^{-25} \leq P \leq 6 \times 10^{-22} \text{ Н с}$).

Таким образом, внутреннее трение $\text{tg} \delta_1$, обусловленное фононной вязкостью, при $290 \text{ К} \leq T < T_g$ гораздо меньше экспериментальной величины внутреннего трения $\text{tg} \delta_2$, а также значения, рассчитанного согласно классической теории вязкоупругих сред (рис. 2). Однако по мере повы-

шения температуры ($380 \text{ К} \geq T \geq T_g$) и/или общей длины кинетических элементов структуры ПВХ вклад фононной вязкости в поглощение энергии УЗ-поля возрастает. При этом вклад структурного демпфирования в общую величину диссипации энергии при $290 \text{ К} \leq T \leq 380 \text{ К}$ доминирует и удовлетворительно согласуется с данными эксперимента. Путем введения в ПВХ минеральных наполнителей (каолина и бентонита) можно направленно регулировать акустические свойства композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник Э.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2107.
2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 49.
4. Колупаев Б.С. Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем / Под ред. С.Я. Френкеля. Л.: ЛГУ, 1980.
5. Френкель С.Я. // Макромолекула. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 99.
6. Мэзон У. Свойства полимеров и нелинейная акустика. М.: Мир, 1969.
7. Займан Дж. Электроны и фононы. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Klemens P.G. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1951. V. 208. № 1092. P. 108.
9. Peibst H. // Z. phys. Chem. 1961. V. 216. S. 304.
10. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
11. Гуревич В.Л. Кинетика фононных систем. М.: Наука, 1980.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
13. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978.
14. Колупаев Б.С., Лунатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1706.
15. Сандитов Д.С. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 5. С. 832.
16. Клепко В.В., Колупаев Б.Б., Колупаев Б.С., Лебедев Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 139.
17. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
18. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. Молекулярная кибернетика. Л.: Свит, 1980.
19. Holland R.F., Nielsen J.R. // J. Mol. Spectrosc. 1962. № 8. P. 383.

УДК 541.64:539.3

КРИТЕРИЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ШЕЙКИ В ПОЛИМЕРАХ

© 2010 г. С. Л. Баженов*, Л. И. Маневич**

*Учреждение Российской академии наук
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

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

Поступила в редакцию 18.09.2008 г.

Принята в печать 05.03.2009 г.

Теоретически исследованы условия возникновения неустойчивости при распространении шейки в полимерах. Механизм обсуждаемого явления состоит в тепломеханической неустойчивости распространения шейки, обусловленной переходом накопленной образцом энергии упругой деформации в тепло при растяжении пластического полимера. Сформулирован аналитический критерий возникновения неустойчивости. Критическая длина образца, ниже которой автоколебания не возбуждаются, обратно пропорциональна скорости растяжения и прямо пропорциональна коэффициенту теплопроводности и модулю упругости материала. Отмечены два принципиальных различия термомеханической и механической неустойчивости. Первое заключается в наличии упругой энергии (длины), ниже которой колебания не появляются; второе – в том, что область термомеханической неустойчивости шире, чем механической.

Пластическое деформирование неориентированных полимеров при растяжении зачастую осуществляется по механизму распространения шейки. При удлинении с постоянной скоростью напряжение вытяжки (нижний предел текучести) и скорость распространения шейки обычно постоянны. Однако Hookway [1], Roth и Schroth [2] при вытяжке неориентированного аморфного ПЭТФ наблюдали периодические падения растягивающей нагрузки. Кечекьян, Андрианова и Каргин показали, что колебания растягивающей силы сопровождаются колебаниями температуры во фронте распространения шейки [3]. Иными словами, колебания носят не механическую, а термомеханическую природу. Температура полимера при скачке фронта шейки достигает 90–140°C, что превосходит температуру стеклования полимера (~75°C). Температура, до которой разогревался образец, была установлена путем нанесения легкоплавких низкомолекулярных порошков, частицы которых плавилась при скачке фронта шейки, а в областях медленного распространения не плавилась. Разогрев полимера во фронте шейки наблюдался также с помощью ИК-тепловизоров [4, 5].

При стационарной вытяжке полимера разогрев обусловлен переходом в тепло механической работы, совершаемой испытательной машиной [3]. Доля переходящей в тепло механической ра-

боты близка к 100% [6], хотя она несколько варьируется в зависимости от типа полимера и скорости растяжения [7]. Другая причина разогрева состоит в переходе в тепло упругой энергии, накопленной при растяжении образца, при пластической деформации в режиме релаксации напряжения [8, 9].

Согласно работе [3], в относительно коротких образцах шейка распространяется с постоянной скоростью, а колебания появляются лишь при достижении некоторой критической длины. В коротких образцах колебания могут быть инициированы с помощью пружины, соединенной последовательно с образцом [3]. Для инициации колебаний образец должен запасти упругую энергию [8, 9], которой должно хватить для разогрева некоторой зоны перед фронтом шейки. Ширина такой зоны определяется теплопроводностью материала. При больших скоростях растяжения распределение температуры во фронте шейки [10] аналогично ее распределению во фронте распространения пламени, описанному Михельсоном [11, 12]. Ширина зоны разогрева пропорциональна коэффициенту теплопроводности материала и обратно пропорциональна скорости растяжения. В связи с этим автоколебания легко возбуждаются при высоких скоростях растяжения, когда ширина зоны разогрева невелика.

Первая попытка создания теории обсуждаемого явления для металлов была предпринята Давиденковым [13], который моделировал пла-

E-mail: bazhenov_sl@rambler.ru (Баженов Сергей Леонидович).

стическое течение материала релаксационными колебаниями груза, периодически проскальзывающего по неровному столу, а критерий появления автоколебаний свел к условию механической неустойчивости:

$$\frac{d\sigma}{dv} < 0, \quad (1)$$

где σ – предел текучести и v – скорость растяжения. Согласно выражению (1), автоколебательное распространение шейки возникает в случае аномальной скоростной зависимости предела текучести полимера, когда увеличение скорости приводит к снижению предела текучести.

Баренблатт [14] поставил своей целью объяснение существования критической длины образца. Он предложил модель, согласно которой выделение тепла происходит в переходной зоне между шейкой и неориентированным полимером. Длина зоны предполагалась постоянной, что позволило описать температуру не уравнением теплопроводности, а дифференциальным уравнением первого порядка. Второе уравнение Баренблатта касается изменения напряжения. Анализ решения системы этих уравнений показал, что неустойчивость возникает лишь при достаточно большой длине образца. В работе [15] второе уравнение Баренблатта было обобщено на случай произвольной степени удлинения полимера в шейке, а решение доведено до аналитического вида, позволившего сопоставить теорию с экспериментом. В случае очень большой длины образцов критерий неустойчивости сводится к неравенству (1). Иными словами, теория Баренблатта представляет собой развитие теории Давиденкова, учитывающее конечную податливость образцов.

Экспериментальная проверка теорий Давиденкова и Баренблатта была предпринята в работе [16]. Она выявила принципиальное расхождение эксперимента и теории. В эксперименте колебания происходили при высоких скоростях растяжения, когда не выполняется критерий (1). К примеру, в ПЭТФ колебания экспериментально наблюдали в диапазоне скоростей 15–5000 мм/мин [3], хотя критерий (1) выполняется лишь при скорости 10–200 мм/мин. Если скорость 200–5000 мм/мин, распространение шейки механически устойчиво, и критерий (1) не выполняется. Существование колебаний при высоких скоростях подтверждено в работе [17], в которой растяжение ПЭТФ проводили путем удара. Это является принципиальным отличием термомеханической и механической неустойчивости. Кроме того, в ПЭТФ возбуждение колебаний зависит от амплитуды отклонения напряжения и температуры от их равновесных значений. Малые отклонения затухали, а большие усиливались и приводили к возбуждению регулярных колебаний

(“жесткий режим” возбуждения). Существовавшая теория анализировала лишь устойчивость малых флуктуаций.

При некоторых условиях в ПЭТФ наблюдалось “удвоение” периода колебаний [3]. Для объяснения данного явления Toda [18] отказался от первого уравнения Баренблатта и описал температуру полимера уравнением теплопроводности в набегающем потоке, учитывающим теплоотдачу во внешнюю среду. Недостатком обоих уравнений Тоды является то, что естественная степень вытяжки полимера в шейке принималась равной двум. В случае ПЭТФ это допущение приводит примерно к трехкратной недооценке величины разогрева. Указанный недостаток был исправлен в работе [15], и полученная система уравнений позволила полуколичественно описать экспериментальные данные [19]. При этом было объяснено существование автоколебаний при высоких скоростях растяжения, когда не выполняется критерий (1).

Цель настоящей работы состоит в нахождении аналитического критерия устойчивости при распространении шейки.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассматриваемые ниже уравнения выведены в рамках модели, показанной на рис. 1. Неориентированная часть плоского образца заканчивается бесконечно тонкой зоной, в которой происходит ориентация полимера и выделение тепла при переходе к пластическому течению полимера. Изменение величины растягивающего напряжения описывается уравнением [15]

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{v - (\lambda - 1)u}{D} \quad (2)$$

Здесь σ – растягивающее напряжение; u – скорость распространения шейки; $\lambda = L_1/L_0$ – степень вытяжки полимера в шейке, равная отношению длины рабочей части образца после распространения шейки к ее начальной длине L_0 ; D – упругая податливость системы, отнесенная к единице площади поперечного сечения образца; она равна отношению удлинения образца ΔL к напряжению σ . Податливость системы определяется жесткостью испытательной машины и образца. При большой жесткости испытательной машины $D = L/E$, где E – модуль упругости материала.

Систему координат выберем так, чтобы зона тепловыделения (область II) была неподвижной. Предполагается, что поток тепла в окружающую среду пропорционален величине разогрева $T - T_0$ и площади образца, что отвечает охлаждению конвективными потоками. В выбранной системе

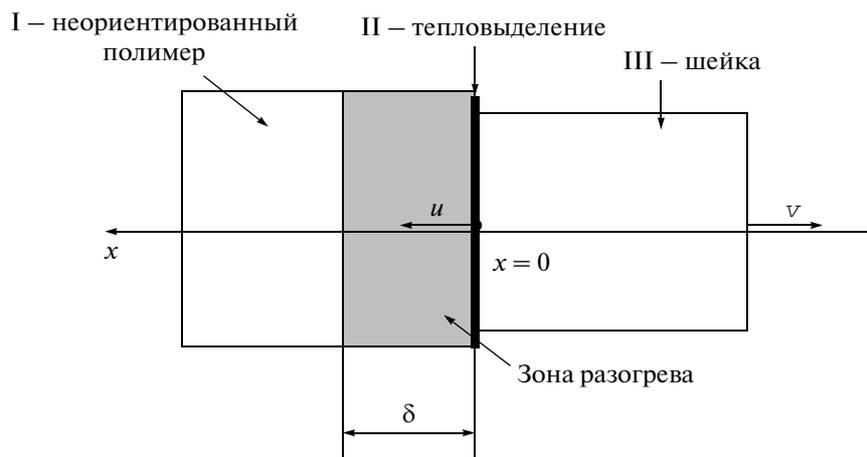


Рис. 1. Модель распространения шейки: I – неориентированная часть образца; II – переходная зона, где выделяется тепло; III – шейка. v – скорость растяжения, u – скорость распространения шейки, δ – ширина зоны разогрева полимера в неориентированной части полимера.

координат для температуры материала справедливо уравнение [18]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + u \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{2\beta(T - T_0)}{\rho C h}, \quad (3)$$

где T и T_0 – температура полимера и окружающей среды соответственно; $a = \sqrt{\frac{\chi}{\rho C}}$ – коэффициент

температуропроводности; χ – коэффициент теплопроводности; ρ – плотность; C – теплоемкость полимера; x – координата в направлении распространения шейки; h – толщина пленки; β – коэффициент теплообмена, равный количеству тепла, передаваемого 1 м^2 поверхности образца при величине разогрева $T - T_0 = 1^\circ \text{C}$.

Первое слагаемое в правой части уравнения (3) учитывает теплопроводность, второе – набегание холодного материала на фронт шейки. Без последнего слагаемого выражение (3) представляет собой уравнение теплопроводности в движущейся системе координат. Третье слагаемое учитывает отдачу тепла в окружающую среду с обеих поверхностей пленки.

Предполагается, что механическая работа переходит в тепло целиком. Теплообменом между переходной зоной и шейкой пренебрегали. Тепловыделение в зоне ориентационного преобразования приводит к появлению потока тепла в холодный неориентированный материал (область I на рис. 1):

$$\chi \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\sigma u (\lambda - 1) \quad (4)$$

В случае стационарного распространения шейки этот поток равен механической работе, совершаемой испытательной машиной. Уравнение (4) остается в силе и при неподвижных захватах

испытательной машины. В этом случае источником тепла является энергия упругой деформации полимера, за счет которой и развивается неустойчивость.

Второе граничное условие состоит в равенстве температур полимера и окружающей среды на бесконечности:

$$T|_{x \rightarrow +\infty} = T_0 \quad (5)$$

Стационарное решение

Для определения критерия устойчивости распространения шейки найдем стационарное решение уравнений (2)–(5), соответствующее распространению шейки с постоянной скоростью. Стационарную скорость распространения шейки получаем из выражения (2):

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad (6)$$

$$u_s = v/(\lambda - 1)$$

В этом случае $\partial T/\partial t = 0$, и заменой переменных $T_S(x) = T(x) - T_0$ соотношение (3) сводится к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2 T_S}{dx^2} + p \frac{dT_S}{dx} - q T_S = 0, \quad (7)$$

где $p = \frac{u\rho C}{\chi}$ и $q = \frac{2\beta}{\chi h}$. Граничные условия: $T_S \rightarrow 0$ при $x \rightarrow +\infty$ и $x \rightarrow -\infty$. Решение уравнения (7) имеет вид

$$T_S = T_0 \exp(-\gamma x) \quad (8)$$

Здесь T_0 – константа интегрирования, равная максимальной температуре разогрева в зоне тепло-

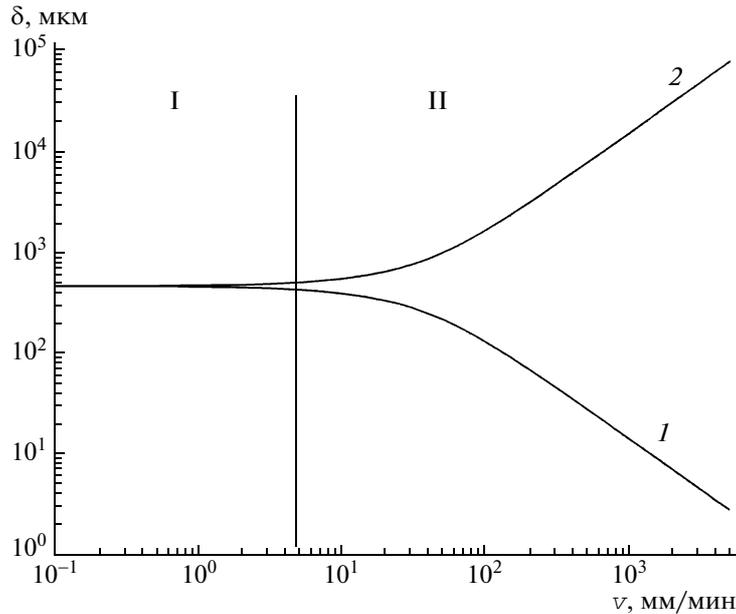


Рис. 2. Зависимость ширины зоны разогрева $\delta = 1/\gamma$ в неориентированном полимере перед фронтом шейки (1) и в шейке (2) от скорости растяжения ν . I и II – области низкой и высокой скоростей соответственно.

выделения. Показатель экспоненты γ находим, решая характеристическое уравнение $\gamma^2 - p\gamma - q = 0$:

$$\gamma = \frac{u_s \rho C}{2\chi} \pm \sqrt{\frac{u_s^2 \rho^2 C^2}{4\chi^2} + \frac{2\beta}{\chi h}} \quad (9)$$

Для выполнения граничных условий $T_S \rightarrow 0$ при $x \rightarrow +\infty$ показатель экспоненты γ должен быть больше нуля, что выполняется при знаке “плюс” в формуле (9). Аналогично, при $x \rightarrow -\infty$ показатель экспоненты γ должен быть меньше нуля, что выполняется при знаке “минус”. Таким образом, знак “плюс” в уравнении (9) описывает распределение температуры в неориентированной части полимера, а “минус” – в шейке.

На рис. 2 приведена зависимость ширины зоны разогрева $\delta = 1/\gamma$ в неориентированном полимере перед фронтом шейки (кривая 1) и в шейке (кривая 2) от скорости растяжения ν . При малых ν ширина областей разогрева в неориентированном полимере и в шейке одинакова и равна ~ 500 мкм. Ширина зоны разогрева в данном случае определяется теплоотдачей во внешнюю среду. При высоких скоростях растяжения ширина зоны в неориентированном полимере значительно уменьшается ($\delta \sim 1/\nu$), что соответствует михельсоновской ширине зоны разогрева во фронте пламени. Отметим, что при скорости 1000 мм/мин, которая легко достигается при скачке фронта шейки, ширины зоны составляет ~ 10 мкм. Если толщина пленки составляет сотни микрон, ширина зоны разогрева становится намного меньше толщины пленки. Это означает, что течение полимера в переходной зоне при высоких скоростях

локализуется. Если при отсутствии разогрева размер переходной зоны соответствует толщине пленки, то при высоких скоростях он, очевидно, близок к длине зоны разогрева.

Постоянную T_0 определяем из уравнений (4) и (8) при $x = 0$:

$$T_0 = \frac{2\sigma_0 u_s (\lambda - 1)}{u_s \rho C + \sqrt{u_s^2 \rho^2 C^2 + 8\beta \chi / h}} \quad (10)$$

Критерий устойчивости

Линеаризуем уравнения (2)–(4). Пусть шейка распространяется с постоянной скоростью, описываемой уравнением (6). Рассмотрим небольшие флуктуации скорости распространения, температуры и напряжения относительно стационарного значения:

$$\theta(x, t) = T(x, t) - T_S(x);$$

$$S(t) = \sigma(t) - \sigma_S; \quad w(t) = u(t) - u_S,$$

где $T_S(x)$, σ_S и u_S соответствуют стационарному решению, а $\theta(x, t)$, $S(t)$ и $w(t)$ являются отклонениями от него. Температура и напряжение считаются переменными, а скорость распространения шейки – зависящей от температуры, напряжения и свойств материала. Раскладывая скорость распространения шейки в точке u_S в ряд по θ и S и учитывая лишь линейные члены разложения, опишем отклонение скорости линейной функцией

$$w(t) = K_T \theta_0(t) + K_\sigma S(t), \quad (11)$$

где $K_T = \left. \frac{\partial u_S}{\partial T} \right|_{T=T_0, \sigma=\sigma_S}$ и $K_S = \left. \frac{\partial u_S}{\partial \sigma} \right|_{T=T_0, \sigma=\sigma_S}$ – частные производные скорости по температуре и напряжению соответственно, $\theta_0(t)$ – значение искомой функции $\theta(x, t)$ в точке $x = 0$. Величины K_T и K_S рассматриваются как характеристики полимера (зависящие только от констант T_0 и σ_S , но не от θ и S).

Линеаризацией уравнений (2)–(4) получаем

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + u_S \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{2\beta}{\rho ch} \theta -$$

$$-\gamma K_T T_0 e^{-\gamma x} \theta_0 - \gamma K_S T_0 e^{-\gamma x} S$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{(\lambda - 1)K_T}{D} \theta_0 - \frac{(\lambda - 1)K_S}{D} S \quad (13)$$

Граничные условия в нуле с учетом функции (11) таковы:

$$\chi \left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_{x=0} = -(\lambda - 1)K_T \sigma_S \theta_0 -$$

$$-(\lambda - 1)(K_S \sigma_S + u_S) S \quad (14a)$$

На бесконечности имеем

$$\theta|_{x \rightarrow +\infty} = 0 \quad (14b)$$

Оценки показывают, что при экспериментальных параметрах, соответствующих ПЭТФ, максимальное значение отношения четвертого слагаемого в правой части уравнения (12) к первому слагаемому не превышает 0.22. Пятым слагаемым уравнения (12) также можно пренебречь, даже если его увеличить и считать $e^{-\gamma x} = 1$ при всех x . Им мы также пренебрежем, и уравнение (12) упрощается:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + u_S \frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{2\beta}{\rho ch} \theta \quad (15)$$

Решение уравнения (15) будем искать в виде $\theta = \theta_0(t) \exp(-kx)$, откуда следует, что

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial t} = a^2 k^2 \theta_0 - u_S k \theta_0 - \frac{2\beta}{\rho ch} \theta_0 \quad (16)$$

Из граничных условий в нуле имеем

$$k \theta_0 = A \theta_0 + B S, \quad (17)$$

где $A = \frac{(\lambda - 1)K_T \sigma_S}{\chi}$ и $B = \frac{(\lambda - 1)(K_S \sigma_S + u_S)}{\chi}$.

Подставив выражение (17) в (16), получаем

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial t} = (a^2 A^2 - A u_S - Q) \theta_0 +$$

$$+ (a^2 AB + a^2 Bk - B u_S) S \quad (18)$$

Здесь $Q = 2\beta/(\rho ch)$. На основании условия (17) в нулевом приближении можно считать $k \approx A$, откуда $a^2 BkS \approx a^2 BAS$. Таким образом, уравнения (13) и (18) представляют собой систему двух линейных

дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами

$$\frac{dS}{dt} = G_{11} S + G_{12} \theta_0 \quad (19a)$$

$$\frac{d\theta_0}{dt} = G_{21} S + G_{22} \theta_0 \quad (19b)$$

Коэффициенты G_{ij} равны соответствующим выражениям в уравнениях (13) и (18): $G_{11} = -(\lambda - 1)K_S/D$; $G_{12} = -(\lambda - 1)K_T/D$; $G_{21} = 2a^2 AB - B u_S$; $G_{22} = a^2 A^2 - A u_S - Q$. Решением системы (19) является сумма двух экспонент и, например, $S = S_1 \exp(p_1 t) + S_2 \exp(p_2 t)$. Легко показать, что показатели экспонент равны

$$p_{1,2} = \frac{G_{11} + G_{22}}{2} \pm$$

$$\pm \sqrt{\left(\frac{G_{11} + G_{22}}{2}\right)^2 - (G_{11} G_{22} - G_{12} G_{21})} \quad (20)$$

Решение устойчиво, если показатели $p_{1,2}$ отрицательны. Для этого должны быть выполнены два условия: сумма коэффициентов $G_{11} + G_{22}$ перед корнем должна быть отрицательной и выражение перед корнем должно быть больше корня. Второе условие требует, чтобы разность $G_{11} G_{22} - G_{12} G_{21}$, равная детерминанту матрицы G_{ij} , была больше нуля. Расчет соответствующих выражений показал, что второе условие соблюдается при выполнении первого. Таким образом, критерий устойчивости сводится к неравенству $G_{11} + G_{22} > 0$, и мы получаем

$$\frac{(\lambda - 1)^2 K_T^2 \sigma_S^2}{\rho c \chi} - \frac{(\lambda - 1) u_S K_T \sigma_S}{\chi} -$$

$$-\frac{2\beta}{\rho ch} - \frac{(\lambda - 1) K_S}{D} > 0 \quad (21)$$

Ниже температуры стеклования скорость пластической деформации полимера хорошо описывается уравнением Эйринга

$$u(t) = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{a\sigma - U}{RT}\right), \quad (22)$$

где константа $\dot{\epsilon}_0$ имеет порядок частоты атомных колебаний (10^{13}), U – энергия активации процесса пластического течения, a – постоянная, связанная со свободным объемом, $R = 8.31$ Дж/(К моль) – универсальная газовая постоянная. Из выражения (22) выражения получаем

$$K_S = \frac{a}{RT} u_S, \quad K_T = \frac{a\sigma - U}{RT^2} u_S \quad (23)$$

При расчетах для ПЭТФ считали [15] $\rho = 1332$ кг/м³, $\chi = 0.14$ Вт/м К, $C = 1300$ Дж/кг К, $E = 4$ ГПа, $U = 122$ кДж/моль, $a = 8.412 \times 10^{-4}$ м³/моль.

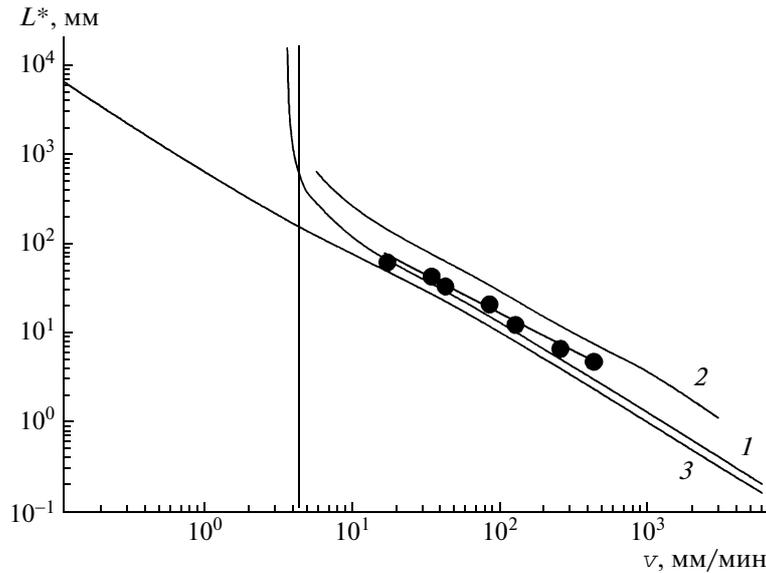


Рис. 3. Зависимость критической длины образца L от скорости растяжения v : 1 – расчет по критерию (21), 2 – результаты численного решения системы (1)–(3), 3 – расчет по формуле (25). Точки – экспериментальные данные.

В асимптотике высоких скоростей растяжения можно пренебрегать вторым и третьим слагаемыми в критерии (21). Тогда

$$L^* = \frac{K_S E \chi \rho c}{K_T \sigma_S^2 (\lambda - 1)} \quad (24)$$

С учетом формул (23) имеем

$$L^* = \frac{a R T^3 E \chi \rho C}{v (U - a \sigma)^2 \sigma_S^2} \quad (25)$$

Так как $(U - a \sigma) / RT \approx 30$, выражение (25) можно упростить:

$$L^* = \frac{a T E \chi \rho C}{10^3 v R \sigma_S^2} \quad (26)$$

Анализ критерия устойчивости

Критическая длина образца (25) обратно пропорциональна скорости растяжения v и прямо пропорциональна модулю упругости и коэффициенту теплопроводности и теплоемкости материала.

На рис. 3 представлена зависимость рассчитанной по критерию (21) критической длины L^* от скорости растяжения v (кривая 1). Кривая имеет низкоскоростной предел, ниже которого колебания не происходят. Для сравнения приведены результаты компьютерного анализа устойчивости решения системы уравнений (2)–(5) (кривая 2), а также результаты оценки критерия, описываемого формулой (25). Последняя не имеет критической скорости растяжения, ниже которой колебания не наблюдаются. Это объясняется

тем, что данный критерий выведен в асимптотике высоких скоростей растяжения, не учитывающей теплоотдачу во внешнюю среду.

Скоростная зависимость нижнего предела текучести ПЭТФ, рассчитанная путем совместного решения уравнений (22) и (10), представлена на рис. 4. На кривой можно выделить три области. При низких скоростях предел текучести растет при увеличении v . Во второй области (7–200 мм/мин), напротив, предел текучести снижается. Согласно критерию механической неустойчивости $d\sigma/dv < 0$ (1), автоколебания должны происходить только в этой области. При высоких скоростях напряжение вытяжки вновь увеличивается. По критерию (1) в указанной области колебания не должны возникать. Напротив, согласно выражению (21), колебания должны наблюдаться как в области II, так и в области III. Отметим, что низкоскоростная асимптотика на рис. 4 (левая вертикальная линия) несколько отличается от положения максимума на скоростной зависимости нижнего предела текучести.

Отклонение результатов расчетов по формуле (21) от численных расчетов, а также отклонение низкоскоростной асимптотики от положения максимума на скоростной зависимости нижнего предела текучести характеризуют степень точности аналитического критерия (21). Величины критической длины, рассчитанные по формуле (21), в 2–2.5 раза ниже значений, полученных численными методами. Значение критической скорости, определенной по формуле (21), равно 3.58 мм/мин, а максимум напряжения на рис. 4 наблюдается при $v = 4.05$ мм/мин. Согласие результатов аналитических расчетов с численными,

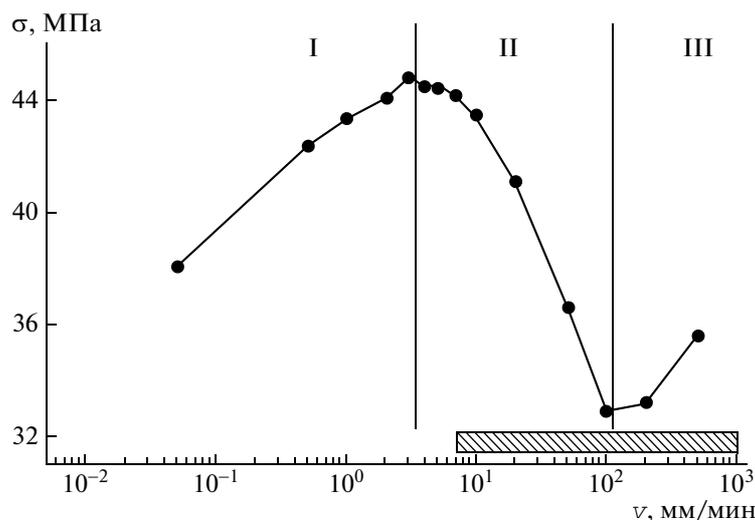


Рис. 4. Зависимость нижнего предела текучести σ ПЭТФ от скорости растяжения v . Заштрихованная область экспериментально наблюдаемых колебаний.

а также с экспериментальными данными можно считать удовлетворительным. Отметим, что критерий (21) описывает как значения критической длины, так и скоростной интервал появления автоколебаний. В отличие от условия (1), согласно критерию (21), колебания могут наблюдаться и при высоких скоростях растяжения, когда предел текучести растет при увеличении скорости растяжения. Этот результат согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, термомеханическая неустойчивость имеет две важнейшие особенности, отличающие ее от механической неустойчивости. Первая состоит в наличии критической длины, ниже которой колебания не появляются. При этой длине образец запасает достаточное количество энергии для разогрева зоны пластического течения перед фронтом шейки. Вторая заключается в том, что механическая неустойчивость описывается критерием (1), что соответствует области II на рис. 4, в то время как термомеханическая неустойчивость наблюдается в областях II и III.

Аввоколебательный характер распространения шейки является следствием термомеханической неустойчивости, проявляющейся в периодическом лавинообразном возрастании флуктуаций температуры и скорости распространения шейки, за которыми следует их снижение. Неустойчивость обусловлена тем, что положительная флуктуация температуры приводит к ускорению пластического течения, в результате чего возрастает выделение тепла, и температура повышается еще сильнее. Не очень очевиден ответ на вопрос о причине остановки этого процесса. Его замедление обусловлено снижением растягивающего напряжения из-за быстрого пластического течения полимера и соответственно снижения

упругой компоненты деформации. Уменьшение напряжения приводит к уменьшению производимой механической работы и снижению выделения тепла. Поскольку зона ориентации является очень тонкой (~10 мкм), поток холодного полимера приводит к быстрому снижению температуры и дальнейшему уменьшению тепловыделения.

Неочевидна причина неустойчивости распространения шейки при больших скоростях в области III на рис. 4, которая связана с его тепловой природой. При больших скоростях стационарное распространение шейки является адиабатическим, и увеличение скорости растяжения практически не приводит к росту температуры, так как тепло идет на разогрев поступающего в шейку холодного полимера. В то же время флуктуации температуры неустойчивы.

Причину этого можно понять из анализа выведенных уравнений. При большой длине образцов изменением растягивающего напряжения можно пренебречь. Анализ уравнений (9), (16) и (17) показывает, что при ускорении фронта шейки разогревается не вся михельсоновская зона, а лишь $1/8-1/6$ ее часть. Иными словами, тепло не успевает уйти из зоны ориентации, и локальная температура может быть гораздо выше, чем при стационарном распространении, что и наблюдается в эксперименте [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hookway D.C. // J. Textile Institute. 1958. V. 49. P. 292.
2. Roth W., Schroth R. // Faserforsch. Textiltechnik. 1960. B. 11. S. 312.
3. Кечекьян А.С., Андрианова Г.П., Каргин В.А. // Высокмолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 11. С. 2424.
4. Roseen R. // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. P. 929.

5. *Toda A., Tomita C., Hirotsuka M., Hibino Y., Miyaji H., Nonomura C., Suzuki T., Ishikara H.* // *Polymer*. 2002. V. 43. P. 947.
6. *Андреанова Г.П., Попов Ю.П., Арутюнов Б.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 1976. Т. 18. № 10. С. 2311.
7. *Godovsky Y.K.* *Thermophysical Properties of Polymers*. Berlin: Springer-Verlag, 1993. P. 227.
8. *Андреанова Г.П.* Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХС РАН, 1976.
9. *Boyce M.C., Haward R.N.* *The Physics of Glassy Polymers* / Ed. by R.N. Haward, R.J. Young. London: Chapman and Hall, 1997. P. 213.
10. *Баженов С.Л., Родионова Ю.А., Кечекьян А.С., Рогозинский А.К.* // *Высокомолек. соед. А*. 2005. Т. 47. № 7. С. 1131.
11. *Михельсон В.А.* *Собрание сочинений*. М.: Новый агроном, 1930. Т. 1.
12. *Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М.* *Математическая теория горения и взрыва*. М.: Наука, 1980.
13. *Давиденков Н.Н.* // *Физика твердого тела*. 1961. Т. 3. С. 2458.
14. *Баренблатт Г.И.* // *Механика твердого тела*. 1970. № 5. С. 121.
15. *Баженов С.Л., Кечекьян А.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 2001. Т. 43. № 1. С. 63.
16. *Баженов С.Л., Кечекьян А.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 4. С. 629.
17. *Karger-Kocsis J., Benevolenski O.I., Moskala E.J.* // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 3365.
18. *Toda A.* // *Polymer*. 1994. V. 35. № 17. P. 3638.
19. *Баженов С.Л., Ковальчук Е.П.* // *Докл. РАН*. 2007. Т. 417. № 3. С. 353.

УДК 541.64:539.2

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ КОРОТКОВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2010 г. А. В. Мотавкин

Московский государственный университет дизайна и технологии
117997 Москва, ул. Садовническая, 33

Поступила в редакцию 25.12.2008 г.

Принята в печать 19.03.2009 г.

Исследован процесс разрушения полимерных композитов, хаотически армированных короткими волокнами с частичной их ориентацией. На основе предложенной слоистой модели композита получено дифференциальное уравнение, описывающее процесс разрушения композита при его нагружении. Численный анализ решения позволил проследить основные стадии разрушения: инкубационный период, прогрессирующую и лавинообразную стадии. Для композитов с постоянным коэффициентом вариации прочности критическая степень повреждения в момент разрушения также остается постоянной. В ином случае при прочих равных условиях постоянно критическое напряжение в оставшейся неповрежденной части композита. Результаты теоретических расчетов подтверждены экспериментально. Предположено, что выявленные основные закономерности характерны для перехода практически любой системы из одного устойчивого состояния в другое как в процессах разрушения, так и процессах приобретения нового качества.

Рассматриваются полимерные композиты на основе полимерной матрицы, армированной короткими хаотически распределенными высокопрочными волокнами различной природы с заданной степенью ориентации.

Известно [1], что процесс формования композитов сопровождается упорядочением их структуры, т.е. ориентацией и коротких армирующих волокон, и полимерной матрицы в зависимости от внешнего силового поля.

Таким образом, образуется частично упорядоченная структура композита, степень упорядоченности которой задается симметричным бесследовым тензором, зависящим от скалярного параметра s — степени ориентации. Варьируя условия формирования, можно существенно (практически в несколько раз) увеличить прочность рассматриваемых композитов путем использования эффекта самоармирования в направлении ориентации.

Изучению проблемы прочности таких композитов уделяется особое внимание в связи с развитием нанотехнологий и открывающимися вследствие этого перспективами создания полимерных композитов, обладающими наряду с высокой прочностью другими уникальными свойствами.

Анализ процесса разрушения полимерных композитов с различной структурой армирования короткими волокнами [2–5], а также наполненных изометрическими частицами [6, 7], показал,

что во всех случаях разрушение характеризуется первоначальным рассеянным разрушением, образованием магистральной трещины и финальным разрушением.

В качестве модели описания этого процесса во многих случаях используется схема классического пучка [3], представляющего собой несвязанные или слабо связанные между собой параллельно работающие элементы или волокна, прочность которых задана некоторой функцией распределения [3]. Модель позволяет оценить критическую степень повреждения и номинальную нагрузку, которую она может выдержать.

Для понимания процесса разрушения композита чрезвычайно важно установить, как он протекает от начала нагружения до финальной стадии — видимого разрушения в зависимости от структуры и параметров распределения прочности его элементов. В данном случае можно оценить влияние каждого из элементов на развитие инкубационной стадии процесса разрушения. В литературе такие сведения отсутствуют.

МОДЕЛЬ

С этой целью была рассмотрена следующая модель разрушения полимерного композита.

Полимерный композит представляет собой слоистую среду, состоящую из параллельных слоев в плоскостях $x_1 0 x_2$ (рис. 1) двух типов: с ориентацией коротких волокон в направлении оси $0 x_1$ и с хаотическим распределением в плоскости слоя.

E-mail: alb-motavkin@yandex.ru (Мотавкин Альберт Васильевич).

Под хаотичностью будем понимать случайность распределения по координатам центров тяжести волокон и углов их ориентации относительно фиксированного направления.

Ориентированные слои случайно распределены среди слоев с хаотической структурой. Их общее объемное содержание определяется степенью ориентации s , которую можно трактовать как вероятность обнаружить ориентированный слой в структуре композита.

Механические показатели слоев задаются матрицей упругих констант или соответствующей матрицей податливостей.

Прочностные показатели слоев обоих типов задаются нормальной функцией распределения.

Композит подвергается одноосному растяжению вдоль оси $0x_1$.

Индикатором процесса разрушения является накапливающаяся степень поврежденности φ при увеличении нагрузки, под которой будем понимать отношение поврежденной части к общей площади поперечного сечения модели.

Процесс разрушения модельного композита под действием возрастающего одноосного напряжения включает в себя в определенной степени устойчивое накопление поврежденных слоев, приводящее к неустойчивости окончательного разрушения, когда разрушение нового слоя вызывает увеличение напряжения в оставшихся неразрушенными слоях, достаточное для начала и поддержания ускоряющегося процесса их последовательного разрушения. В зависимости от связи слоев в композите повреждения в слоях накапливаются случайным образом при слабой связи или оказываются коррелированными в слоях, сильно связанных при помощи полимерной матрицы. Во втором случае, следуя методам линейной механики разрушения, можно ожидать, что при любом уровне приложенного напряжения произойдет неустойчивое разрушение, если число примыкающих друг к другу разрушений достигнет критической величины.

При низком напряжении, когда необходимо большое критическое число примыкающих разрушений соседних слоев, мало вероятно, что данное число будет достигнуто в результате последовательного соединения разрушений соседних слоев, берущих свое начало от слабого объема в одном слое. Поэтому особый интерес представляет статистика образования финальных поверхностей разрушения таких слоев при напряжениях в оставшихся неразрушенными слоях, близких критическим.

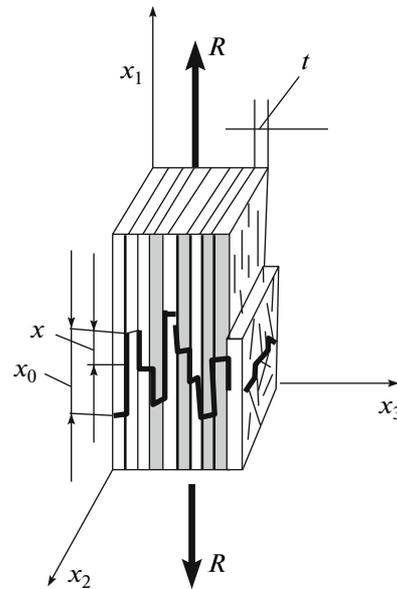


Рис. 1. Поверхность разрушения модельного композита.

В предлагаемой модели ориентированные слои в плоскости $x_1 0x_2$ являются ортотропной средой с двумя осями симметрии. Их упругие свойства определяются тремя коэффициентами матрицы податливости:

$$a_{11} = 1/E_1, \quad a_{22} = 1/E_2, \quad a_{12} = -\nu_{12}/E_2, \\ a_{21} = -\nu_{21}/E_1 = a_{12},$$

где E_1 и E_2 — модули упругости в направлении осей $0x_1$ и $0x_2$ соответственно, ν_{12} — коэффициент поперечной деформации при растяжении в направлении $0x_2$. Хаотически армированные слои изотропны в этой плоскости. Их матрица податливости определяется двумя коэффициентами

$$a_{11} = a_{22} = 1/E, \quad a_{12} = a_{21} = -\nu/E,$$

которые существенно отличаются от соответствующих коэффициентов ориентированных слоев. В результате при их совместной деформации в направлении оси $0x_1$ возникнут нормальные напряжения в поперечном направлении (оси $0x_2$). Таким образом, напряженное состояние каждого слоя будет плоским.

Обозначим тип слоя индексом (k) ($k = 1$ — ориентированный слой, $k = 2$ — хаотически армированный слой), индексом (s) — композит со степенью ориентации s . Тогда напряженное состояние слоев при растяжении композита напряжением $\sigma_{1(s)} = R$ в направлении $0x_1$ (рис. 1) можно определить из системы уравнений

$$\begin{cases} \sum_{(k)} s_{(k)} \sigma_{1(k)} = \sigma_{1(s)} = R, & (k) = 1, 2 \\ \sum_j a_{ij(k)} \sigma_{j(k)} = \varepsilon_{i(s)} = \varepsilon_{i(k)}, & i, j, (k) = 1, 2 \\ \sum_{(k)} s_{(k)} \sigma_{2(k)} = 0, & (k) = 1, 2 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь $s_{(1)} = s$, $s_{(2)} = 1 - s$.

Анализ напряженного состояния слоев полимерного композита на основе фенолформальдегидной матрицы и коротких стеклянных волокон ($l/d = 150$, l – длина, d – диаметр) с объемным содержанием $c_0 = 0.43$ со степенью ориентации $s = 0.5$ в соответствии с уравнениями (1) показал, что при деформации $\varepsilon_{1(s)} = 0.5\%$ напряжения в ориентированных слоях составили:

$$\begin{aligned} \sigma_{1(1)} &\cong 150 \text{ МПа}, & \sigma_{2(1)} &\cong 1.2 \text{ МПа} \\ (E_{1(1)} &= 3.5 \times 10^4 \text{ МПа}, & E_{2(1)} &= 0.7 \times 10^4 \text{ МПа}, \\ v_{12(1)} &= 0.07, & v_{21(1)} &= 0.35); \end{aligned}$$

в хаотически армированных слоях

$$\begin{aligned} \sigma_{1(2)} &\cong 50 \text{ МПа}, & \sigma_{2(2)} &\cong -1.2 \text{ МПа} \\ (E_{1(2)} &= E_{2(2)} = 1.2 \times 10^4 \text{ МПа}, \\ v_{12(2)} &= v_{21(2)} = 0.30) \end{aligned}$$

Общее напряжение на композит равно

$$\begin{aligned} R = \sigma_{1(s)} &= s_{1(1)} \sigma_{1(2)} + s_{1(2)} \sigma_{1(2)} \cong \\ &\cong 0.5 \times 150 + 0.5 \times 50 = 100 \text{ МПа} \end{aligned}$$

Таким образом, в поперечном направлении (ось Ox_2) в ориентированных слоях возникают растягивающие напряжения $\sigma_{2(1)} \cong 1\% \sigma_{1(s)}$, а в хаотических – сжимающие. Отметим, что ориентированные слои являются основными несущими слоями. Всякое армирование, как правило, приводит к хрупкому разрушению композита. Поэтому наиболее опасны для них растягивающие напряжения. С уменьшением s напряжения $\sigma_{2(1)}$ увеличиваются: так, для $s = 0.1$ имеем $\sigma_{2(1)} \cong \cong 3\% \sigma_{1(s)}$. Учитывая, что поперечные растягивающие напряжения составляют 1–3% от общего напряжения, в целях упрощения дальнейшего анализа поперечные напряжения учитывать не будем.

Перейдем к вероятностному анализу последовательного разрушения слоев. В работе [4] рассмотрена дискретная модель композита, состоящая из N слоев, имеющих заданные распределения прочности. Вероятность накопления повреждений и образования критической трещины находили по формуле

$$P(A) = P(A_1)P(A_2|A_1) \dots P(A_i|A_{i-1}) \dots P(A_n|A_{n-1}), \quad (2)$$

где $P(A)$ – вероятность образования критической трещины, включающей n слоев; $P(A_i)$ – вероятность разрушения хотя бы одного слоя из n слоев; $P(A_i|A_{i-1})$ – вероятность разрушения i слоев при условии произошедшего разрушения $(i-1)$ слоев.

Вероятность разрушения хотя бы одного слоя при уровне нагрузки на композит $\sigma_{1(s)}$ можно рассчитать по известной формуле теории вероятностей

$$P(A_i) = 1 - q_1 q_2 \dots q_i \dots q_n, \quad (3)$$

в которой q_i – вероятность неразрушения i -го слоя при напряжении $\sigma_{1(s)}$.

При слабой связи между слоями разрушение одного из слоев приводит к равномерной догрузке оставшихся до уровня $\sigma'_{1(s)} = (n/(n-1))\sigma_{1(s)}$. Вероятность разрушения второго слоя из $(n-1)$ оставшихся находили по формуле (3). Распространение этого анализа на n слоев позволяет определить вероятность образования критической трещины в зависимости от $\sigma_{1(s)}$.

При сильной связи между слоями разрозненные (рассеянные) разрушения слоев не вызывают окончательного разрушения до тех пор, пока длина скола между смежными слоями x (рис. 1) не станет меньше или равной x_0 . Величина x_0 обусловлена прочностью сцепления τ полимерной матрицы с волокнами и приложенным напряжением $\sigma_{1(s)}$.

Таким образом, длина скола x подчиняется неравенству

$$0 \leq x \leq x_0 = \sigma_{1(s)} t / \tau^*, \quad (4)$$

где τ^* – минимальная прочность сцепления на сдвиг между полимерной матрицей и волокном, t – толщина слоя (рис. 1).

Распределение величины x по длине волокна принято равновероятным, координату начальной точки скола полагали случайной. Используя неравенство (4), известное распределение прочности на сдвиг между слоями $F(\tau)$, можно рассчитать плотность распределения $f_\tau(x_0)$ и полную вероятность образования скола $F(x|\sigma_{1(s)})$. Затем после соответствующего преобразования равенства (2) находили полную вероятность образования критической трещины с учетом работы матрицы.

При этом вероятность разрушения i слоев $P(A_i)$ с учетом образования сколов определяется как

$$P(A_i) = 1 - q_1 q_2 \dots q_i q_x^{(i-1)} \quad (5)$$

Здесь $q_x^{(i-1)}$ – вероятность того, что скол между $(i-1)$ слоями не образуется.

Расчеты по этой модели численным способом для общего числа слоев $N = 8$ показали приемлемую близость к соответствующим эксперимен-

тальным результатам. Рассмотренный схематизированный процесс разрушения позволяет упростить поставленную задачу, исходя из следующих предположений.

Первое: рассеянное разрушение слоев при низких значениях приложенного напряжения (инкубационный период) происходит только в хаотически армированных слоях в изолированных локализованных объемах, где формируются дефекты структуры в виде кластеров [8]. При этом величина степени неповрежденности композита $q = 1 - \varphi$ не изменяется.

Второе: при возрастающем напряжении $\sigma_{1(s)}$ как за счет внешней силы, так и за счет догрузки неразрушенных слоев наблюдается частичное разрушение ориентированных слоев и их объединение в общую магистральную поверхность разрушения. Величина скола x между слоями равна $x \leq x_0$. Возникшая степень разрушения ориентированных слоев отождествляется со степенью разрушения композита.

Представление композита в виде системы слоистых элементов является идеализацией. В действительности при $t \rightarrow 0$ ориентированные вдоль оси $0x_1$ волокна как в ориентированных, так и в хаотических слоях распределены практически непрерывно. Поэтому магистральная поверхность разрушения представляет собой сложную геометрическую форму, проекция которой на плоскость $x_2 0x_3$, отнесенная к общей поперечной площади композита, определяет степень повреждения φ .

Третье: в процессе деформирования вследствие жесткой связи армирующих волокон с полимерной матрицей в хаотических слоях происходит некоторый разворот в направлении оси $0x_1$ тех волокон, которые образуют с этой осью углы в пределах $0 < \alpha < \pi/2$, что фактически означает дополнительное увеличение степени ориентации композита s и, таким образом, повышение сопротивляемости композита внешней нагрузке.

Представим функцию распределения прочности ориентированного слоя в виде

$$F(\sigma_{1(1)}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \langle \sigma_{1(1)} \rangle v} \times \int_{-\infty}^{\sigma_{1(1)}} \exp \left[-\frac{1}{2v^2} \left(\frac{\sigma_{1(1)}}{\langle \sigma_{1(1)} \rangle} - 1 \right)^2 \right] d\sigma_{1(1)}, \quad (6)$$

где $\langle \sigma_{1(1)} \rangle$ и v – средняя прочность и коэффициент вариации ориентированного слоя соответственно. Из изложенного выше следует, что при $t \rightarrow 0$ функцию $F(\sigma_{1(1)})$ можно интерпретировать как степень повреждения композита φ при действии напряжения $\sigma_{1(1)}$ в ориентированном слое. Тогда

оставшаяся неповрежденной часть композита равна

$$q = 1 - \varphi = 1 - F(\sigma_{1(1)}) \quad (7)$$

Соответствующее напряжение в композите с заданной степенью ориентации $\sigma_{1(s)}$ определим как

$$\sigma_{1(s)} = [(s + (1 - s)s(\varepsilon))\sigma_{1(1)} + (1 - s)(1 - s(\varepsilon))\sigma_{1(2)}]q \quad (8)$$

Здесь $s(\varepsilon)$ – дополнительная ориентация волокон, возникающая при деформации композита $\varepsilon_{1(s)} = \varepsilon$ в хаотических слоях под действием напряжения $\sigma_{1(s)}$.

Для оценки $s(\varepsilon)$ воспользуемся результатами работы [1], в которой степень ориентации $s(\lambda)$ выражена через коэффициент деформации $\lambda = x_1/x_{1,0}$ ($x_1, x_{1,0}$ – текущее и начальное значения координаты фиксированной точки композита в выбранной системе координат при растяжении в направлении оси $0x_1$):

$$s(\lambda) = \begin{cases} 1 - \frac{8}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} \arctg \left[\frac{1}{1 + \ln(1/\lambda)} \operatorname{tg} \alpha \right] d\alpha, & 0 \leq \lambda \leq 1 \\ \frac{8}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} \arctg [(1 + \ln \lambda) \operatorname{tg} \alpha] d\alpha - 1, & 1 \leq \lambda \leq \infty \end{cases} \quad (9)$$

Положим $\lambda = 1 + \varepsilon, 0 \leq \varepsilon \ll 1$. Тогда выражение (9) при $\lambda \geq 1$, разлагая по формуле Тейлора вблизи $\varepsilon = 0$ и сохраняя первые два члена, можно записать

$$s(\varepsilon) = s(0) + \left[\frac{8}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} \frac{\operatorname{tg} \alpha}{1 + (1 + \varepsilon)^2 \operatorname{tg}^2 \alpha} d\alpha \right] \Bigg|_{\varepsilon=0} \varepsilon = \left(\frac{8}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} \cos \alpha \sin \alpha d\alpha \right) \varepsilon = \frac{4}{\pi^2} \varepsilon \quad (10)$$

Учтено, что $s(0) = 0$.

Выразим напряжение в хаотически армированном слое $\sigma_{1(2)}$ через напряжение $\sigma_{1(1)}$. Хаотический армированный слой также можно представить как слоистую систему, составленную из однонаправленных слоев, случайно ориентированных относительно направления $0x_1$. Совмещая ось $0x'_1$ с осью ориентации таких слоев, напряжение слоев в направлении оси $0x_1$ определим с помощью тензорного преобразования

$$\sigma_{ij} = l_{ik} l_{jr} \sigma'_{kr}, \quad i, j, k, r = 1, 2,$$

в котором $l_{ik} (i, k = 1, 2)$ – направляющие косинусы между осями $0x_i$ и $0x_k$, σ'_{kr} – напряжения в слое в системе координат $x'_1 0x'_2$. В соответствии с изложенным выше, полагая $\sigma'_{22} = \sigma'_{12} = 0, l_{11} = \cos \alpha$ и плотность распределения слоев по углам $f(\alpha) = 2/\pi$,

найдем среднее напряжение в хаотически армированном слое в системе координат $x_1, 0, x_2$

$$\sigma_{1(2)} = \frac{2}{\pi} \sigma_{1(1)} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha d\alpha = \frac{1}{2} \sigma_{1(1)} \quad (11)$$

Используя соотношения (10) и (11), получим

$$\sigma_{1(1)} = \frac{\sigma_{1(s)}}{(1/2)[2s + (1-s)(1 + (4/\pi^2)\varepsilon)]q} \quad (12)$$

$$\frac{dq}{d\sigma_{1(s)}} = - \frac{1}{\sqrt{2\pi} \langle \sigma_{1(1)} \rangle v (1/2)[2s + (1-s)(1 + 4\varepsilon/\pi^2)]q \exp\left[\left(\frac{\sigma_{1(1)}}{\langle \sigma_{1(1)} \rangle} - 1\right)^2 v^{-2}/2\right] - \frac{\sigma_{1(s)}}{q}} \quad (13)$$

при начальном условии $q = 1$ и $\sigma_{1(s)} = 0$. В уравнении (13) $\sigma_{1(1)}$ выражается через $\sigma_{1(s)}$ и q из формулы (12), а деформация ε – из соотношения

$$\varepsilon = \sigma_{1(s)}/E_{1(s)} = \sigma_{1(s)}/\sum_{(k)} s_{(k)} E_{1(k)}, \quad (k) = 1, 2 \quad (14)$$

Уравнение (13) может применяться, пока его правая часть имеет конечный предел.

Таким образом, уравнение (13) с учетом выражений (12) и (14) зависит от пяти параметров $\langle \sigma_{1(1)} \rangle$, v , $E_{1(1)}$, $E_{1(2)}$, s , задающих упругие и прочностные свойства композита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Решение уравнения (13) проводили численным методом Рунге–Кутты с переменным шагом в среде МАТЛАБ. Результаты представлены на рис. 2 и 3, из которых можно проследить основные закономерности процесса разрушения.

Для композитов при постоянном коэффициенте вариации, но имеющих различную среднюю прочность ориентированных слоев $\langle \sigma_{1(1)} \rangle$, композит долго “не чувствует” увеличения нагрузки (рис. 2), затем при первых признаках наступления разрушения процесс ускоренно прогрессирует, кривая неповрежденности q уменьшается до критической величины $q^* = 1 - \varphi^*$, после чего разрушение протекает лавинообразно. Установлено, что в этом случае величина φ^* оставалась практически постоянной и равной $\varphi^* \cong 0.15$. Точке $q = 0$ соответствует номинальная прочность композита: $\sigma_{1(s)} = R_n$. Процесс около этой точки происходит практически мгновенно. При численном решении уравнения (13) точку не удается определить, и решение переходит в область, где оно не имеет смысла, о чем свидетельствует появление возрастающих зигзагообразных кривых правее точки (рис. 2, 3).

Из формул (6), (7) и (12) выразим $q_{\sigma+\Delta\sigma}$ для напряжения в композите $\sigma_{1(s)} + \Delta\sigma_{1(s)}$ из очевидного равенства

$$q_{\sigma+\Delta\sigma} = q_{\sigma} + \frac{dq}{d\sigma_{1(1)}} \frac{d\sigma_{1(1)}}{d\sigma_{1(s)}} \Delta\sigma_{1(s)},$$

откуда, переходя к пределу при $\Delta\sigma_{1(s)} \rightarrow 0$, получим дифференциальное уравнение для оценки степени неповрежденности q с увеличением нагрузки на композит $\sigma_{1(s)} = R$:

Полученный результат можно объяснить, если уравнение (13) представить в безразмерной форме. Введем переменную $\bar{\sigma}_{1(s)} = \sigma_{1(s)}/\langle \sigma_{1(1)} \rangle$.

Тогда

$$\frac{dq}{d\bar{\sigma}_{1(s)}} = - \frac{1}{\sqrt{2\pi} \frac{q}{\beta_s} v \exp\left[\left(\bar{\sigma}_{1(s)} \frac{\beta_s}{q} - 1\right)^2 \frac{1}{2v^2}\right] - \frac{\bar{\sigma}_{1(s)}}{q}}, \quad (15)$$

где

$$\beta_s = \frac{2}{2s + (1-s)(1 + 4\varepsilon/\pi^2)} \quad (16)$$

Приравнявая нулю знаменатель в правой части уравнения (15), получим условие для определения критических параметров процесса разрушения

$$(\bar{\sigma}^* \beta_s - 1)^2 \frac{1}{2v^2} = \ln\left(\bar{\sigma}^* \frac{\beta_s}{v q^* \sqrt{2\pi}}\right) \quad (17)$$

Здесь $\bar{\sigma}^* = \bar{\sigma}_{1(s)}/q^* = \sigma^*/\langle \sigma_{1(1)} \rangle$ – относительное критическое напряжение.

Величина q^* определяется из решения дифференциального уравнения (13) или (15). Тогда для $\varepsilon \ll 1$ значение $\bar{\sigma}^* = \sigma^*/\langle \sigma_{1(1)} \rangle$ можно найти численным способом из условия (17). Решая его в среде МАТЛАБ для значений $s = 1 \times 10^{-4}$, $v = 0.2$, $q^* = 0.85$, $\varepsilon = 7.5 \times 10^{-3}$, нашли $\bar{\sigma}^* = 0.3901$, что соответствует рис. 2, из которого для разных значений $\langle \sigma_{1(1)} \rangle$ имеем

$$\bar{\sigma}^* = \frac{\sigma^*}{\langle \sigma_{1(1)} \rangle} = \frac{120}{300} = \frac{180}{450} = \frac{200}{500} = \frac{240}{600} = \frac{280}{700} = 0.4000 \cong 0.3901$$

Таким образом, при постоянной величине q^* критическое напряжение σ^* пропорционально среднему значению прочности композита. Отсюда можно заключить, что основным критическим параметром композита с заданной средней проч-

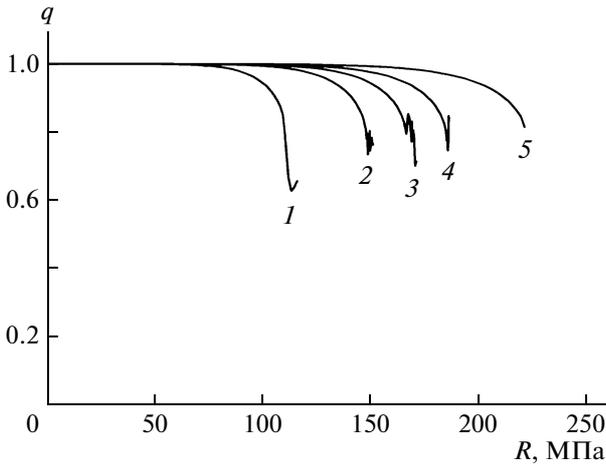


Рис. 2. Изменение степени неповрежденности поперечного сечения q с увеличением нагрузки R для различной прочности ориентированного слоя $\langle\sigma_{1(1)}\rangle = 300$ (1), 450 (2), 500 (3), 600 (4) и 700 МПа (5) при постоянном коэффициенте вариации $v = 0.20$. Параметры композита: $E_{1(s)} = 2 \times 10^4$ МПа, $s = 10^{-4}$.

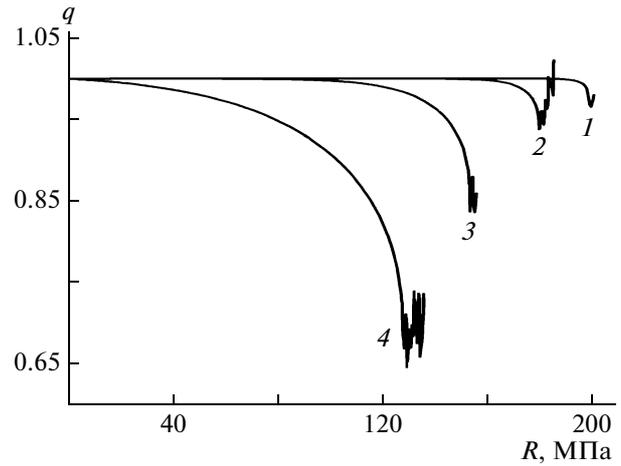


Рис. 3. Изменение степени неповрежденности поперечного сечения q с увеличением нагрузки R для $v = 0.05$ (1), 0.10 (2), 0.20 (3) и 0.40 (4). Ориентированный композит: $\langle\sigma_{1(1)}\rangle = 450$ МПа, $E_{1(s)} = 2 \times 10^4$ МПа, $s = 10^{-4}$.

ностью ориентированных слоев является критическое напряжение.

Действительно, для композитов с постоянной средней прочностью ориентированных слоев, но с разными коэффициентами вариации v (рис. 3) с увеличением v (т.е. с ростом нестабильности свойств) процесс разрушения начинается уже на ранних стадиях нагружения, и финальная часть разрушения наступает при меньших критических значениях q^* . С уменьшением v номинальное напряжение R_n увеличивается, а критическая степень разрушения φ^* уменьшается, однако критическое напряжение в оставшейся неповрежденной части композита $\sigma^* = R_n/q^*$ остается практически постоянным и равным $\sigma^* \cong 196 \pm 10$ МПа, при этом $124 \leq R_n \leq 200$ МПа.

В табл. 1 сопоставлены результаты расчета величины q^* по уравнению (13) со значениями q^*

по результатам анализа разрушения пучка волокон (по [3]) при средней прочности моноволокон $\langle\sigma_{1(1)}\rangle = 2000$ МПа и $E_{1(1)} = 8 \times 10^4$ МПа в зависимости от коэффициента вариации v (пучок волокон соответствует принятой модели при $s = 1$). Коэффициент корреляции r между ними оказался равным 0.999798. Таким образом, можно констатировать близкое совпадение результатов, полученных разными методами. Дополнительно отметим, что значения критической прочности σ^* и $\hat{\sigma}^*$ также оказались не зависящими от v и равными соответственно $\sigma^* = 1713.6 \pm 30$ МПа с доверительной вероятностью $\alpha = 0.95$ и $\hat{\sigma}^* = 1708.0$ МПа [3].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Результаты экспериментальных исследований [9] прочности полимерных композитов на основе

Таблица 1. Изменение параметров разрушения в зависимости от коэффициента вариации v

Вариант	v	q^*		$\sigma_{1(s)} = R_n$	$\sigma^* = R_n/q^*$
		по формуле (13)	по работе [3]		
1	0.05	0.9986	0.9750	1700	1702
2	0.10	0.9400	0.9450	1600	1702
3	0.20	0.8200	0.8600	1400	1708
4	0.30	0.7112	0.7800	1200	1690
5	0.40	0.6700	0.7000	1150	1716
6	0.50	0.6227	0.6375	1100	1765

Таблица 2. Состав, исходные характеристики и прочность полимерных композитов

Вариант	l/d	τ , МПа	s	$\langle \sigma_{1(1)} \rangle$, МПа	ν	$\sigma_{1(s)} = R_n$, МПа	q^* теор.
1	26	25	0	328	0.08	138/135	0.9739
2	59	25	0	400	0.11	190/160	0.9270
3	37	20	0	300	0.07	134/120	0.9977
4	74	20	0	446	0.10	180/178	0.9143
5	37	15	0	280	0.25	70/88	0.8464
6	37	25	0	310	0.08	114/115	0.9994
7	74	25	0	410	0.15	140/150	0.9102
8	74	20	0	385	0.10	168/155	0.9431
9	37	25	0.7	310	0.08	230/215	0.9574
10	74	20	0.5	385	0.10	295/265	0.9644

Примечание. Варианты 1 и 2 – эпоксирезольноволачная полимерная матрица, остальные варианты – фенолоформальдегидная. В числителе – экспериментальные значения, в знаменателе – теоретические.

различных полимерных матриц и коротких стекловолокон алюмоборосиликатного состава с разной относительной длиной l/d и прочностью их связи с матрицей τ приведены в табл. 2. Там же приведены результаты расчета по формуле (13). Сопоставление теоретических и экспериментальных значений прочности показало, что коэффициент корреляции между ними r , равный 0.9829, подтверждает корректность предложенной модели процесса разрушения.

Рассмотрим варианты 1, 2, 4, 6 и 8 табл. 2 с близкими коэффициентами вариации $\nu \cong 0.094$.

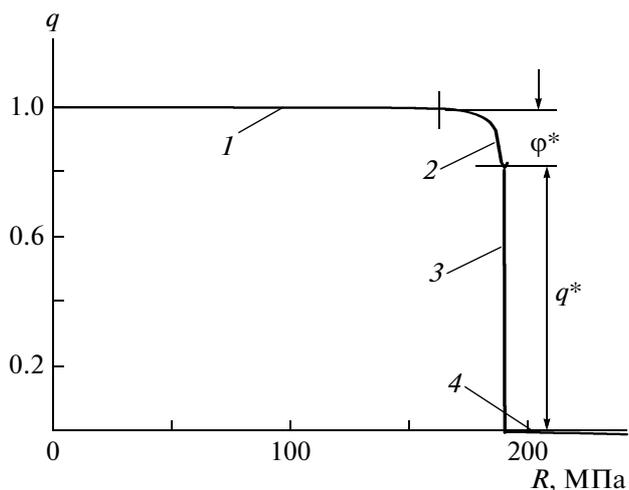


Рис. 4. Процесс разрушения в соответствии с формулой (13): 1 – инкубационный период, 2 – прогрессирующее разрушение, 3 – лавинообразная стадия разрушения, 4 – новое устойчивое состояние. q^* – критическая степень повреждения.

Им соответствует в среднем одинаковое значение $q^* \cong 0.9515$, которое приблизительно совпадает со значением табл. 1 $q^* = 0.945$ ($\nu = 0.10$). Расчеты по уравнению (17) ($\nu = 0.094$, $q^* = 0.945$, $s = 0$, $\varepsilon = 7.5 \times 10^{-3}$) показали, что $\sigma^*/\langle \sigma_{1(1)} \rangle = 0.4232$. Используя экспериментальные значения $\sigma_{1(s)}$, $\langle \sigma_{1(1)} \rangle$ и $q^* = 0.9515$ (табл. 2), получили в среднем $\sigma^*/\langle \sigma_{1(1)} \rangle = 0.4379$, что согласуется с теоретическим значением.

Анализ процесса разрушения полимерных композитов с разной структурой армирования, учитывающий эффект самоармирования, выявил его основные закономерности. Они служат основой для создания новых перспективных композитов, особенно нанокомпозитов, в частности, на основе высокопрочных гибких нанотрубок с высоким отношением l/d , сохраняющих это значение при их достаточно плотной упаковке, в отличие от других хрупких волокон, например стекловолокон.

Можно предположить, что установленные закономерности характерны практически для любой системы при переходе из одного устойчивого состояния в другое (рис. 4) при достижении некоторых критических условий. Они, по-видимому, справедливы в иных терминах для широкого круга геофизических, биологических, социологических, экономических и других явлений. Очевидно также, что и обратный процесс – процесс приобретения нового качества при переходе системы из одного состояния в другое происходит аналогичным образом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мотавкин А.В., Покровский Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 980.
2. Разрушение / Пер. с англ. под ред. Ю.Н. Работнова. М.: Мир, 1978. Т. 7.
3. *Немец Я.И., Серенсен С.В., Стреляев В.С.* Прочность пластмасс. М.: Машиностроение, 1970.
4. *Озол В.Я., Мотавкин А.В.* // Вопр. динамики и прочности. Рига: Зинатне, 1981. Вып. 38. С. 101.
5. *Мотавкин А.В., Калинка Ю.А. Телешов В.А.* // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 47.
6. *Жук А.В.* Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1992.
7. *Жук А.В., Горенберг А.Я., Тополкараев В.А., Ошмян В.Г.* // Механика полимеров. 1987. № 5. С. 776.
8. *Мотавкин А.В., Покровский Е.М.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 12. С. 2017.
9. *Мотавкин А.В., Мовсиков Г.Д., Попко С.И.* // Механика композит. материалов. Рига: РПИ, 1977. № 1. С. 111.

УДК 541.64:536.4

МИКРОФАЗНОЕ РАССЛОЕНИЕ В РАСПЛАВАХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ИЗ ЛИНЕЙНОГО И АМФИФИЛЬНОГО БЛОКОВ¹

© 2010 г. А. А. Плаголева*, В. В. Василевская**, А. Р. Хохлов* .**

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

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

Поступила в редакцию 30.03.2009 г.
Принята в печать 26.06.2009 г.

Путем компьютерного моделирования двумя независимыми методами (Монте-Карло и диссипативной молекулярной динамики) изучено явление микрофазного расслоения в концентрированных растворах диблок-сополимеров, состоящих из линейного А и амфифильного (А-*graft*-В) блоков. Вид микроструктур, возникающих при сильной несовместимости звеньев А и В, определяется соотношением длины блоков. Так, в случае коротких амфифильных блоков формируются продолговатые мицеллы со скоррелированным относительно друг друга положением. При более длинных амфифильных блоках образуются ламелярные структуры, преобразующиеся с ростом относительной длины этого блока в последовательности ламели с параллельными слоями – ламели с пересекающимися слоями – перфорированные ламели. При длинных амфифильных блоках в системе возникают биконтинуальные структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из наиболее интересных явлений в полимерных системах – микрофазное расслоение. При этом макромолекулы, состоящие из несовместимых полимерных блоков, образуют домены нано- и микрометровых размеров [1], которые могут быть селективно наделены электрическими, оптическими или другими свойствами. Это обстоятельство открывает широкие возможности для их практического применения. Размер и морфология микрофаз при микрофазном расслоении зависят от степени несовместимости блоков и соотношения между их длиной, от длины макромолекулы и ее архитектуры.

Наиболее простыми с точки зрения архитектуры макромолекулами, способными к микрофазному расслоению, являются диблок-сополимеры. Неудивительно, что они и наиболее изучены.

К настоящему времени на фазовой диаграмме расплавов диблок-сополимеров были выделены

такие фазы, как сферические мицеллы, гексагонально упакованные цилиндры, чередующиеся ламели, а также двусвязные структуры, например гироид, структура двойной алмазной решетки, перфорированные ламели [2–7].

Еще больше различных сложных микроупорядоченных структур реализуется в растворах блок-сополимерных макромолекул [8].

Микрофазное расслоение наблюдается и в других полимерных системах, таких как звездообразные, мультиблочные и гребнеобразные макромолекулы. В последнем случае структура и характер микрофазного расслоения определяются плотностью пришивки боковых цепей и могут легко изменяться при ее варьировании, если боковые цепи пришиты к основной цепи посредством нековалентных сил [9, 10].

Полимерные макромолекулы, состоящие из звеньев трех типов (А-block-(В-*graft*-С)), при микрофазном расслоении формируют сложные (структура в структуре) микрофазы [10, 11]. В частности, в работе [10] полимером А-block-(В-*graft*-С) служил поли(стирол-block-(4-винилпиридин)), где блок поли-4-винилпиридин соединяли с метансульфокислотой и пентадецилфенолом, и было экспериментально показано, что при определенных условиях в такой системе форми-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-01124-а) и Программы отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

E-mail: vvvas@polly.phys.msu.ru (Василевская Валентина Владимировна); starostina@polly.phys.msu.ru (Плаголева Анна Александровна).

руются чередующиеся ламели из звеньев А и В-*graft*-С с периодом 350 Å, а внутри последних — чередующиеся ламели из звеньев В и С с периодом 48 Å.

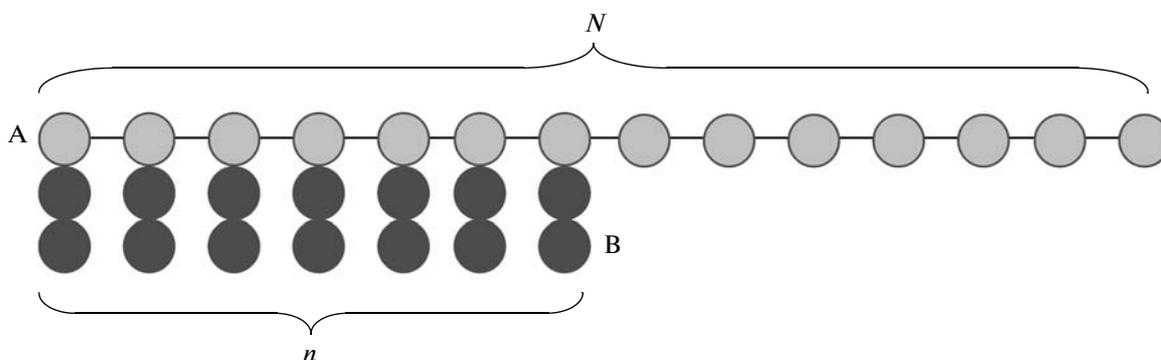
На двух различных масштабах наблюдается микрофазное расслоение и в макромолекулах сложного блочного строения [12–14], в которых расслоение происходит не только между линейной частью цепи и мультиблоком, но и внутри мультиблока.

В настоящей работе было изучено микрофазное расслоение в расплавах диблочных макромолекул линейный блок–амфифильный блок, состоящих из линейного блока А и звеньев (А-*graft*-В), формирующих амфифильный блок, при разном соотношении длины линейного и амфифильного блоков. В работе [15] методом диссипативной молекулярной динамики были исследованы расплавы диблок-сополимера, включающего

линейный и амфифильный блоки. В таких системах при малом размере одного из блоков (амфифильного или линейного) наблюдаются ламелярные структуры, а в симметричном полимере — одна из биконтинуальных фаз, структура которой наиболее согласуется со структурой двойной алмазной решетки. В данной работе эти исследования были продолжены — изучены макромолекулы с большей длиной боковых привесок В. Вычисления проведены двумя различными методами компьютерного моделирования — методом Монте-Карло и диссипативной молекулярной динамики.

МОДЕЛЬ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ниже схематически представлена модель исследованных макромолекул.



(N — степень полимеризации макромолекулы, n — степень полимеризации амфифильного блока).

Макромолекула состоит из линейного (мономерные звенья А) и амфифильного блоков. Мономерные звенья амфифильного блока (А-*graft*-В) представляют собой “гантельку” из группы А и двух групп В. Звенья А амфифильного блока формируют основную цепь, звенья В выступают в роли боковых привесок. Степень полимеризации амфифильного блока n , линейного $N - n$, полное число мономерных звеньев в цепи N . Звенья А и В отталкиваются.

Моделирование методом Монте-Карло проводили на кубической решетке $l \times l \times l$ с периодическими граничными условиями, используя модель цепи с флуктуирующей длиной связи [16].

В рамках модели с флуктуирующей длиной связи каждое звено занимает один элементарный объем (восемь узлов) решетки, а длина вектора связи может принимать пять разных значений: $|\mathbf{b}| = 2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, 3, \sqrt{10}$.

Взаимодействия между звеньями описывались ступенчатым потенциалом u_{ij} :

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & r < 2 \\ \varepsilon_{ij} & 2 \leq r \leq \sqrt{10} \\ 0 & r > \sqrt{10} \end{cases} \quad \text{при } i, j = A, B, \quad (1)$$

где r — расстояние между звеньями, ε_{ij} — энергетический параметр взаимодействий, i, j — тип звена. В наших расчетах мы предположили, что звенья одного типа взаимодействуют только за счет эффекта исключенного объема и во всех расчетах параметры взаимодействия $\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{BB} = 0$. Звенья А и В отталкиваются, параметр их взаимодействия $\varepsilon_{AB} \geq 0$. В наших вычислениях он варьировался от нуля до восьми.

Моделирование было проведено в соответствии со стандартным методом Монте-Карло: вначале случайным образом выбираются мономерное звено и направление смещения, далее мономерное звено смещается по выбранному направлению в одну из ячеек координационного куба. Перемещение принимается, если выполняются условия исключенного объема, запрет

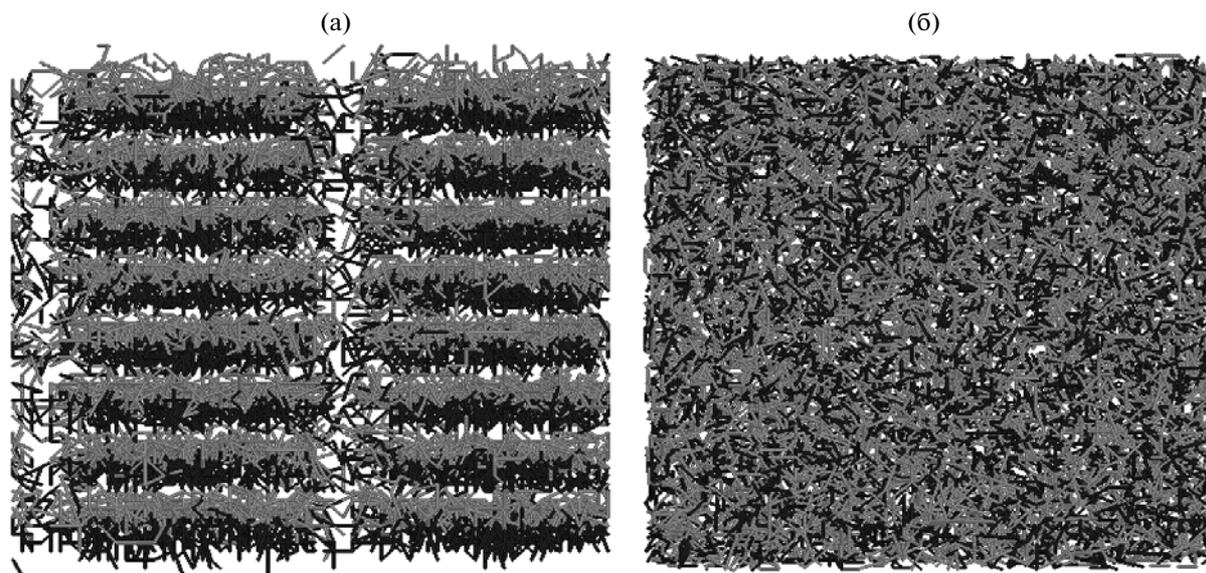


Рис. 1. Стартовая конформация системы (а) и ее вид после уравнивания в течение 10^6 шагов Монте-Карло (б). $N = 24$, $n = 12$, $\rho = 0.47$. Светлым обозначены звенья А, темным – звенья В.

на самопересечения и критерий Метрополиса, согласно которому переход в новую конформацию происходит с вероятностью $P = \min\{1, \exp(-\Delta E/kT)\}$, где ΔE – изменение энергии между двумя последовательными конфигурациями.

Для приготовления начальной конфигурации концентрированного раствора в ячейку слоями помещали L цепей (рис. 1а), а затем в течение 1×10^6 шагов Монте-Карло система уравнивалась при $\varepsilon_{AB} = 0$. В результате получался раствор равномерно перемешанных макромолекул (рис. 1б). После этого параметр взаимодействий ε_{AB} плавно с шагом 0.5 изменялся от 0 до 8, и при каждом значении ε_{AB} система уравнивалась в течение 1×10^6 шагов Монте-Карло.

Вычисления проводили на решетке размером $l = 64$ для цепочек из $N = 24$ мономерных звеньев, содержащих от 1 до 24 амфифильных звеньев. Плотность ρ мономерных звеньев в ячейке во всех экспериментах равна 0.47. Чтобы плотность макромолекул различного строения была одинаковой, изменяли их полное число в ячейке L . Так, в случае, когда в амфифильном блоке было только одно амфифильное звено: $n = 1$, в ячейке содержалось $L = 592$ макромолекулы, а при $n = N = 24$ полное число макромолекул в ячейке $L = 216$.

В методе диссипативной молекулярной динамики предполагается, что на каждую частицу i действует суммарная сила \mathbf{f}_i , состоящая из трех

слагаемых – силы взаимодействия \mathbf{f}_{ij}^C , силы трения \mathbf{f}_{ij}^D и случайной силы \mathbf{f}_{ij}^R [17, 18]:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{f}_{ij}^C + \mathbf{f}_{ij}^D + \mathbf{f}_{ij}^R) \quad (2)$$

Сила взаимодействия \mathbf{f}_{ij}^C описывает отталкивание между мономерными звеньями

$$\mathbf{f}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij}(1-r_{ij})\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, & r_{ij} < 1 \\ 0, & r_{ij} \geq 1 \end{cases}, \quad (3)$$

где r_{ij} – расстояние между частицами i и j , $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ($\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ – радиусы-векторы соответствующих частиц); a_{ij} – параметр взаимодействия между i -й и j -й частицами.

Сила трения \mathbf{f}_{ij}^D , описывающая эффекты вязкости, и случайная стохастическая сила \mathbf{f}_{ij}^R записываются как

$$\mathbf{f}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma(\mathbf{r}_{ij}\mathbf{v}_{ij})\mathbf{r}_{ij}\frac{(1-r_{ij})^2}{r_{ij}^2}, & r_{ij} < 1 \\ 0, & r_{ij} \geq 1 \end{cases} \quad (4a)$$

$$\mathbf{f}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma(1-r_{ij})\theta_{ij}(t)\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, & r_{ij} < 1 \\ 0, & r_{ij} \geq 1 \end{cases} \quad (4b)$$

Здесь \mathbf{v}_{ij} – относительная скорость частиц i и j , θ_{ij} – случайно флуктуирующая величина, подчиняющаяся гауссовой статистике: $\langle \theta_{ij}(t) \rangle = 0$; $\langle \theta_{ij}(t)\theta_{kl}(t') \rangle = (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})\delta(t-t')$.

Коэффициент вязкости γ (уравнение (4а)) и параметр случайной силы уровень шума σ (уравнение (4б)) связаны соотношением

$$\sigma^2 = \frac{2\gamma kT}{m}$$

(m – масса частицы).

Сила трения и случайная сила не зависят от типа звеньев и одинаковы для звеньев А и В.

Связи между мономерными звеньями фиксировались силами

$$\mathbf{f}_i^{(spring)} = \sum_j C \mathbf{r}_{ij}, \quad (5)$$

где $C \approx 2$ (слабая пружина), а сумма берется по всем частицам, с которыми соединено i -е звено. Значение константы C было выбрано с учетом всех остальных параметров системы (подробности см. в работе [17]).

Система уравнений Ньютона $m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i$ (\mathbf{v}_i – скорость i -й частицы) была решена в непрерывном пространстве с использованием модифицированной версии алгоритма Верле [17–19]:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \mathbf{f}_i(t) \\ \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \Delta t \mathbf{f}_i(t) \\ \mathbf{f}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}(t + \Delta t), \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)) \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)), \end{aligned} \quad (6)$$

где \mathbf{v}_i – скорость i -й частицы в момент времени t , $\tilde{\mathbf{v}}_i(t + \Delta t)$ – предполагаемая скорость этой частицы в следующий $t + \Delta t$ момент времени, λ – параметр.

Методом диссипативной молекулярной динамики, так же как методом Монте-Карло, были исследованы макромолекулы со степенью полимеризации $N = 24$, содержащие от 1 до 24 амфифильных звеньев, помещенные в кубическую ячейку размером $20 \times 20 \times 20$ с периодическими граничными условиями. Вычисления проводили при фиксированных значениях массы частиц $m = 1$, вязкости $\gamma = 6.75$, уровня шума $\sigma = 15$, параметров взаимодействия $a_{AB} = 100$, $a_{AA} = a_{BB} = 25$ и плотности частиц $\rho = 3$. Как было показано в работе [17], при $\rho = 3$ и параметре $\lambda = 0.65$ временной шаг может быть увеличен до $\Delta t = 0.06$.

Стартовые конформации, как и в случае моделирования методом Монте-Карло, создавали путем укладки слоями нужного для обеспечения заданной плотности числа макромолекул, также макромолекулы перемешивали при нулевых значениях параметров взаимодействия до достижения однородного состояния.

После достижения гомогенного состояния раствора “включались взаимодействия” между частицами и система уравнивалась до достижения равновесного состояния, определенного по изменению среднего значения полной энергии системы.

Примеры конформаций, полученных методом Монте-Карло

ϵ_{AB}	Типичный вид ячейки при различных n					
	1	3	6	12	18	24
0.5						
1.0–1.5						
2.0–3.0						
3.5–8.0						

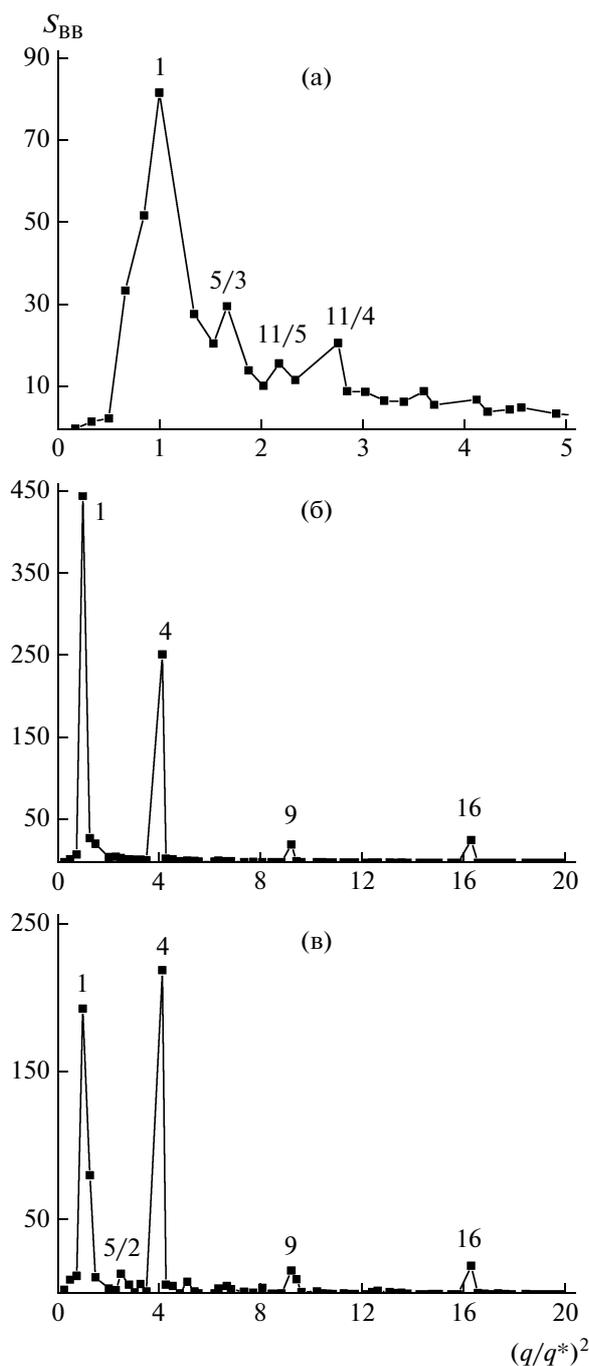


Рис. 2. Зависимости статического структурного фактора $S_{BB}(q)$ для звеньев боковых цепей при $n = 1$ (а), 3 (б), 6 (в). $\epsilon_{AB} = 8$.

Состояние систем в проведенных экспериментах анализировали визуально. Кроме того, для более точного определения возникающих структур рассчитывали статические структурные факторы $S_{AA}(q^2)$ и $S_{BB}(q^2)$ звеньев А и В.

Известно, что в случае упорядочения в системе на зависимости $S_{ij}(|\mathbf{q}|)$ имеются максимумы, по

взаимному расположению которых можно установить симметрию возникающих структур. А именно, если на графике зависимости S от q^2 отношения положений пиков равны квадратам целых чисел (т.е. $1 : 4 : 9 : 16$), это означает, что в системе содержатся чередующиеся ламели из разноименных звеньев. Для гексагонально упорядоченных цилиндров отношение пиков равно $1 : 3 : 4 : 7$. Пик с положением $4/3$ относительно первого пика может наблюдаться в случае гироида и в гранецентрированных структурах. В структурах двойной алмазной решетки отношение положений первого и второго пиков равно $2/3$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные методом Монте-Карло, суммированы в таблице и на рис. 2–5.

В таблице по горизонтали изменяется степень полимеризации n амфифильного блока, по вертикали — параметр взаимодействия ϵ_{AB} звеньев А и В. На пересечении представлен вид ячейки из уравновешенных при ϵ_{AB} макромолекул, содержащих амфифильные блоки из n звеньев. Звенья А показаны светлым, звенья В — темным.

Видно, что уже при относительно небольших значениях параметра отталкивания ϵ_{AB} (>1.5) при любом строении макромолекул (значении n) в ячейках наблюдается микроупорядочение, причем вид возникающих структур зависит от степени полимеризации амфифильного блока n . С ростом параметра ϵ_{AB} микрофазное расслоение становится все более выраженным, а границы между фазами — все более четкими.

Статические структурные факторы $S_{ii}(q)$ для различных n при высокой степени несовместимости звеньев А и В ($\epsilon_{AB} = 8$) показаны на рис. 2–4. Когда звеньев А в цепи больше, чем В, были рассчитаны структурные факторы положения звеньев боковых цепей $S_{BB}(q)$, когда меньше — структурный фактор $S_{AA}(q)$ звеньев А. Графики нормированы относительно положения волнового вектора q^* первого максимума на зависимости статического структурного фактора S от квадрата волнового числа q^2 .

При $n = 1$ звенья В боковых цепей образуют продолговатые мицеллы, положение которых относительно друг друга скоррелировано, о чем свидетельствует наличие пиков на зависимости $S_{BB}(q)$ (таблица, рис. 2а). Однако определить симметрию этих корреляций нам не удалось.

Если $n = 3$, то образуются ламели, расстояние между которыми, вычисленное из расстояния между пиками $S_{BB}(q)$, приблизительно равно половине ребра ячейки (рис. 2б).

Если число амфифильных звеньев увеличить до $n = 6$, то, как видно из таблицы, возникают

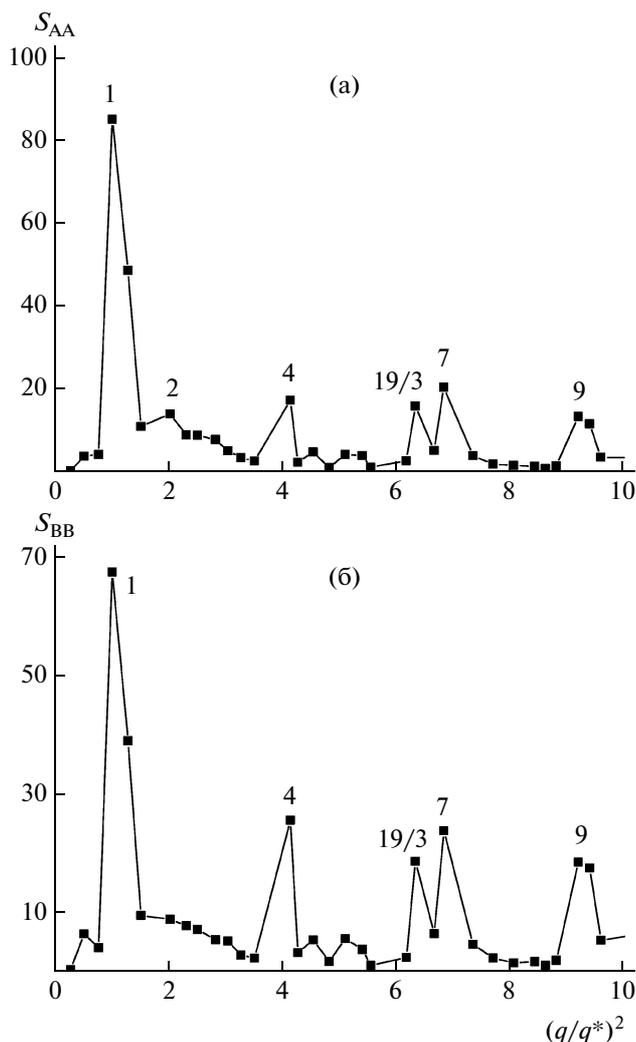


Рис. 3. Зависимости статического структурного фактора для цепи, содержащей одинаковое количество звеньев А и В ($n = 12$) для звеньев основной $S_{AA}(q)$ (а) и боковых $S_{BB}(q)$ (б) цепей. $\epsilon_{AB} = 8$.

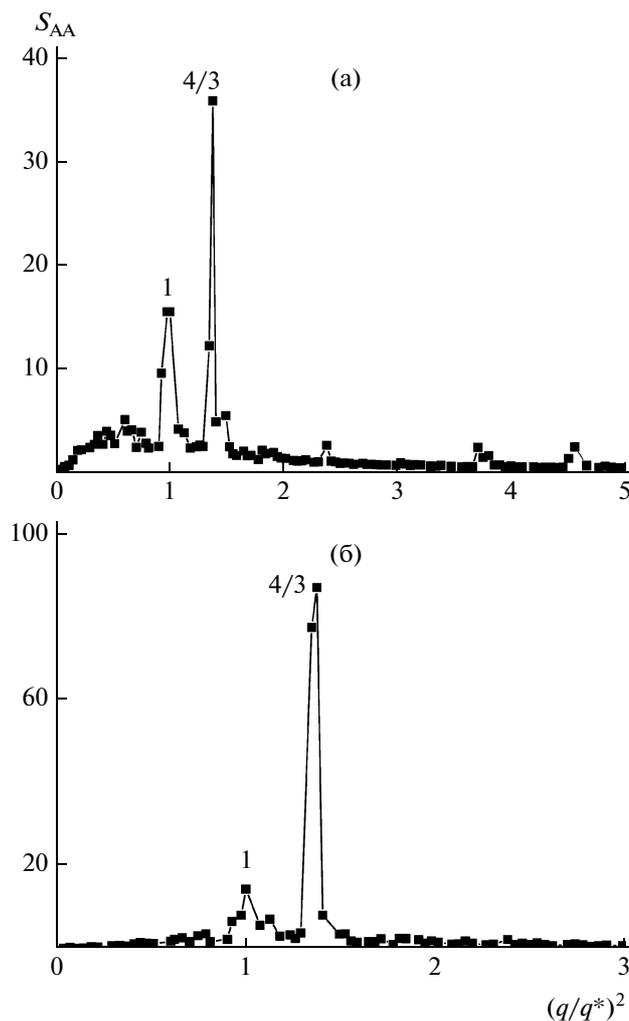


Рис. 4. Зависимости статического структурного фактора $S_{AA}(q)$ для звеньев основной цепи при $\epsilon_{AB} = 8$ и $n = 18$ (а), 24 (б).

перпендикулярно ориентированные друг к другу ламели. На зависимости $S_{BB}(q)$ четко видны четыре пика (рис. 2в) с отношением положений пиков (1 : 4 : 9 : 16), характерным для ламелярных структур, и небольшой пик с координатой 5/2. Перпендикулярные ламели образуют систему связанных каналов из звеньев минорной компоненты В. Интересно, что при меньших значениях параметра несовместимости ϵ_{AB} (таблица) звенья В боковых цепей образуют систему изгибающихся “каналов”, окружающих матрицу звеньев основных цепей. Структуры такого типа наблюдались также в компьютерных экспериментах в работе [15].

С похожей структуры “изгибающихся каналов” начинается микрофазное расслоение и в случае, когда макромолекулы содержат одинаковое количество звеньев А и В (эта ситуация реализуется при $n = 12$). Однако плотность “каналов” в

этом случае (при $n = 12$) несколько выше, чем плотность “каналов” при $n = 6$. При высоких степенях несовместимости ($\epsilon_{AB} = 8$) структура, формирующаяся при одинаковом количестве звеньев А и В, может быть классифицирована как перфорированные ламели, представляющие собой ламели с квадратными отверстиями, расположенными гексагонально [5]. Действительно, на зависимости статического структурного фактора $S_{AA}(q)$ (рис. 3а) есть пики, соответствующие как ламелярной структуре (1 : 4 : 16), так и гексагональной структуре с квадратным сечением (1 : 2 : 4 : 7). По-видимому, наличие 2 вместо 3, как в случае обычных перфорированных ламелей, где отношение положений пиков 1 : 3 : 4 : 7, обусловлено кубическим строением решетки (рис. 3). Интересно, что при этом структурный фактор $S_{BB}(q)$

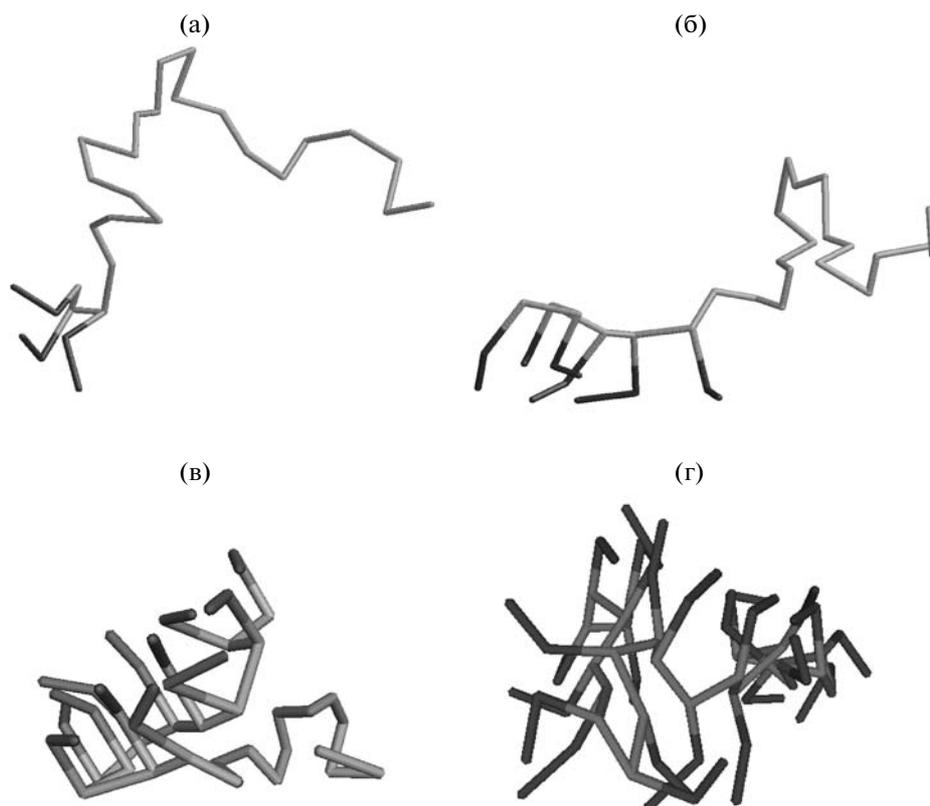


Рис. 5. Мгновенные снимки отдельных макромолекул при $\varepsilon_{AB} = 8$ и длине амфифильных блоков $n = 3$ (а), 6 (б), 12 (в) и 24 (г).

весьма похож на кривую $S_{AA}(q)$, отличаясь только отсутствием пика при $(q/q^*)^2 = 2$ (рис. 3б).

При больших значениях n (рис. 4) у статических структурных факторов $S_{AA}(q)$ первый максимум по амплитуде меньше второго, а отношение положения второго и первого максимумов равно $4/3$. Вероятно, это биконтинуальные структуры типа гироида. Однако более точно определить их тип в данных экспериментах не удалось.

Можно отметить, что чем длиннее амфифильный блок (больше значение n), тем при меньших значениях ε_{AB} возникает микрофазное упорядочение в системе (таблица).

Другой интересной особенностью микрофазного расслоения в системах линейный блок А–амфифильный блок А-*graft*-В является то, что с ростом параметра несовместимости ε_{AB} не происходит видоизменения типа микрофаз, как для линейных diblock-сополимеров, когда по мере роста параметра несовместимости может происходить последовательный переход: $bcc \rightarrow hex \rightarrow lam$. По-видимому, при таком строении макромолекул двусвязные структуры стабильны даже в случае сильной сегрегации.

Можно предположить, что это связано с особенностями строения макромолекул и, как след-

ствие, их конформационного состояния при микрофазном расслоении при высоких значениях параметра несовместимости ε_{AB} .

На рис. 5 представлены мгновенные снимки отдельных макромолекул при различных значениях n . Видно, что при небольших n (рис. 5а, 5б) короткий амфифильный блок сворачивается в виде цветка, а линейный блок свободно изгибается. С ростом n увеличивается “головка” цветка, в которую входит все больше звеньев (рис. 5в). При $n = 24$ (рис. 5г) макромолекула складывается так, что прослойка из звеньев основной цепи оказывается окруженной звеньями боковых цепей. Вероятно, именно эта конформация цепи (рис. 5г) позволяет сформировать структуры с максимальным контактом одноименных звеньев.

Результаты, полученные методом диссипативной молекулярной динамики (рис. 6), качественно совпадают с данными метода Монте-Карло. Действительно, при $n = 1$ формируются одиночные мицеллы (рис. 6а), при $n = 3, 6, 12$ – lamellarные структуры (рис. 6б–6г). Если $n = 24$, то возникают биконтинуальные структуры (рис. 6е).

В последнем случае, как и при исследованиях методом Монте-Карло, первый пик на зависимости статического структурного фактора по величине меньше второго, однако отношение поло-

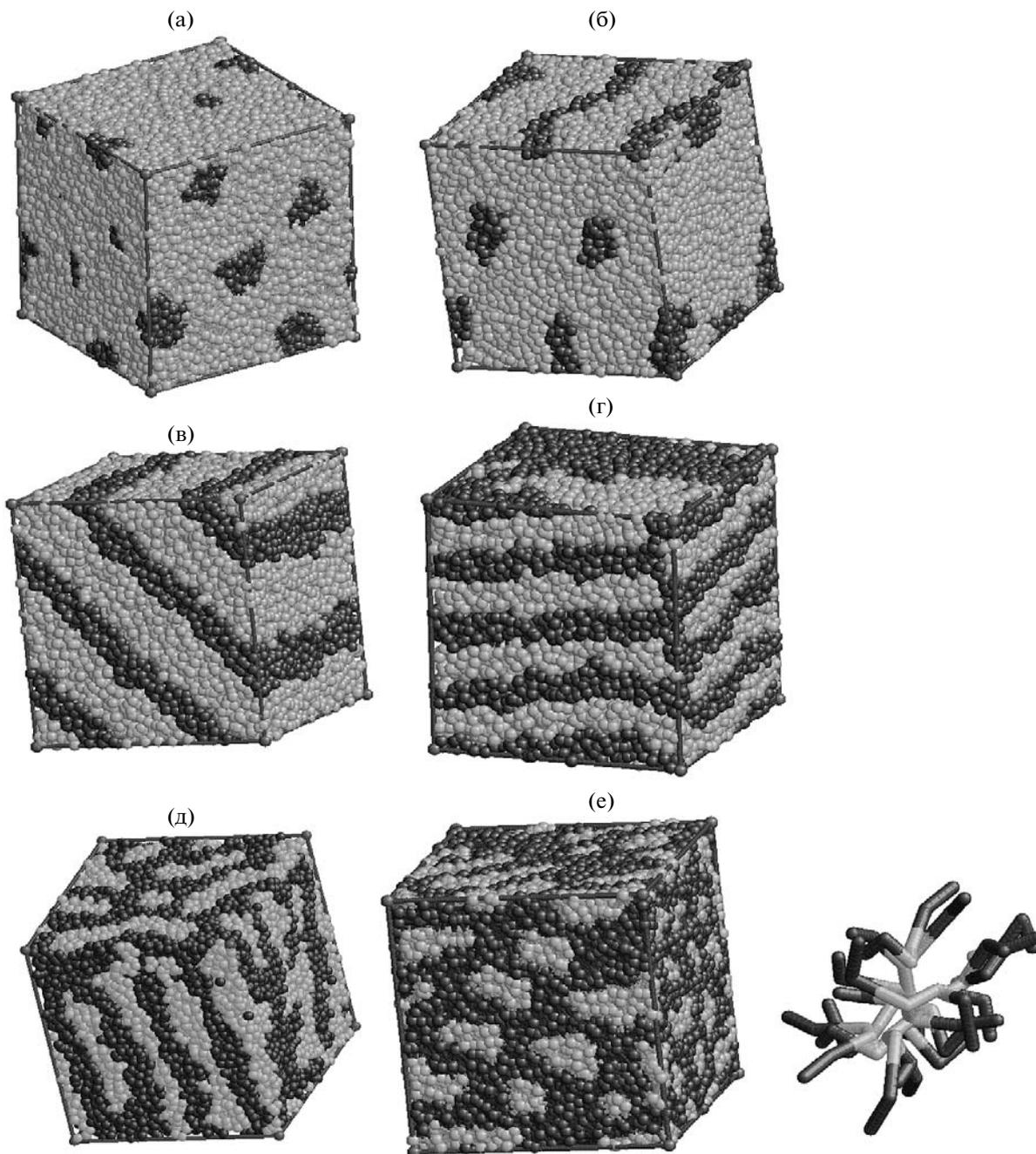


Рис. 6. Мгновенные снимки ячейки диссипативной молекулярной динамики с макромолекулами с длиной амфифильного блока $n = 1$ (а), 3 (б), 6 (в), 12 (г), 18 (д) и 24 (е).

жения пиков порядка $6/5$ (рис. 7). Кроме того, при проведении эксперимента методом диссипативной молекулярной динамики мы не наблюдали микрофаз из пересекающихся ламелей. Впрочем, эти отличия связаны с различиями детальных свойств моделей и не носят принципиального характера.

Таким образом, вид микроструктур, возникающих в концентрированных растворах диблок-

сополимеров, включающих линейный и амфифильный блоки, с сильно несовместимыми звеньями основной и боковых цепей, зависит от соотношения длины блоков, а также длины основной и боковых цепей [15].

В исследованном случае при коротких амфифильных блоках боковые цепи формируют протяженные мицеллы, положение которых относительно друг друга скоррелировано. При более

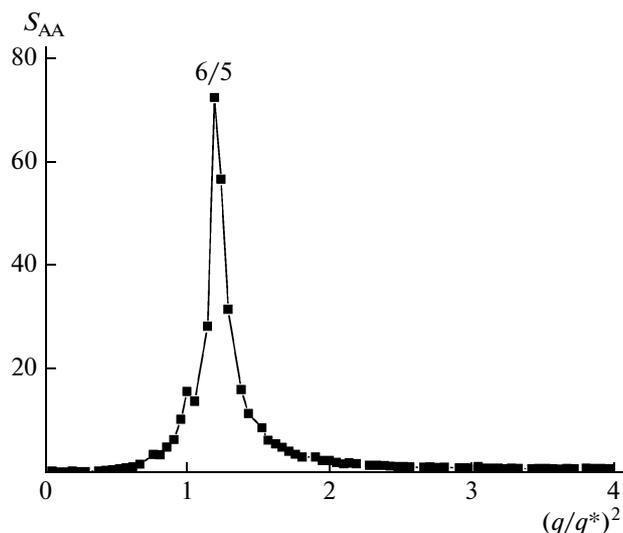


Рис. 7. Статический структурный фактор $S_{AA}(q)$ для звеньев основной цепи при $n = 24$, рассчитанный методом диссипативной молекулярной динамики.

длинных амфифильных блоках наблюдаются параллельные, взаимно перпендикулярные или перфорированные ламели (когда количество звеньев в основной и боковой цепях приблизительно равно). При длинных амфифильных блоках ($n = 18$ и более) формируются биконтинуальные структуры из звеньев основных цепей, а звенья боковых цепей выступают в виде неструктурированной матрицы. Интересно, что типы структур при небольших (слабая сегрегация) и высоких (сильная сегрегация) значениях параметра несовместимости ϵ_{AB} совпадают, и биконтинуальные структуры стабильны при сильной сегрегации звеньев А и В.

В работах [20–22] была развита концепция амфифильных на уровне отдельного звена макромолекул. Мономерные звенья в таких макромолекулах содержат несовместимые химические группы и теоретически могут быть описаны как гантельки из звеньев А и В. Рассматривая под этим углом макромолекулы, исследованные в данной работе, можно заключить, что для создания материалов со стабильными биконтинуальными микроструктурами разумно использовать макромолекулы, состоящие из амфифильных звеньев, содержащих в одном звене несовместимые группы.

Авторы благодарны И.Я. Ерухимовичу за полезные и стимулирующие дискуссии и В.А. Маркову за помощь и советы при расчетах методом диссипативной молекулярной динамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Block Copolymer in Nanosciences. / Ed. by M. Laszazi, G. Liu, S. Lecommandoux. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
2. Liebler L. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
3. Семенов А.Н. // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1985. Т. 88. № 4. С. 1242.
4. Bates F.S., Fredrickson G.H. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 525.
5. Thomas E.L., Alward D.B., Kinning D.J., Martin D.C. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 8. P. 2197.
6. Hajduk D.A., Harper P.E., Gruner S.M., Honeker C.C., Kim G., Thomas E.L., Fetters L.J. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 15. P. 4063.
7. Matsen M.W., Bates F.S. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 6. P. 2436.
8. Martinez-Veracoechea F.J., Escobedo F.A. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 20. P. 7354.
9. Vasilevskaya V.V., Gusev L.V., Khokhlov A.R., Ikkala O., ten Brinke G. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 14. P. 5019.
10. Ruokolainen J., Mäkinen R., Torkelli M., Makela T., Serimaa R., ten Brinke G., Ikkala O. // *Science*. 1998. V. 280. P. 557.
11. Huang C.-I., Lin Y.-C. // *Macromol. Rapid Commun.* 2007. V. 28. № 16. P. 1634.
12. Kriksin Yu.A., Erukhimovich I.Ya., Khalatur P.G., Smirnova Yu.G., ten Brinke G. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 128. № 24. P. 244903.
13. Klymko T., Subbotin A., ten Brinke G. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. № 11. P. 114902.
14. Nap R.J. // Ph. D. Th. Groningen: Groningen Univ., 2003.
15. Khokhlov A.R., Khalatur P.G. // *Chem. Phys. Lett.* 2008. V. 461. № 1–3. P. 58.
16. Carmesin I., Kremer K. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 9. P. 2819.
17. Groot R.D., Warren P.B. // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. № 11. P. 4423.
18. Espanol P., Warren P.B. // *Europhys. Lett.* 1995. V. 30. № 4. P. 191.
19. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon, 1987.
20. Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // *Colloid. Polym. Sci.* 2005. V. 284. № 2. P. 117.
21. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 21. P. 10103.
22. Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.

УДК 541.64:539.2

НАНОМАСШТАБНАЯ МОРФОЛОГИЯ В ИОНОМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ¹

© 2010 г. П. В. Комаров*, **, И. Н. Веселов**, П. Г. Халатур*, **

* Тверской государственный университет

170002 Тверь, Садовый пер., 35

** Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 07.11.2008 г.

Принята в печать 03.02.2009 г.

В рамках метода мезоскопической динамики построена модель протонпроводящей мембраны на основе сульфированного ароматического полиэфирэфиркетона. Структура полимера представлена как линейная заданная последовательность полярных и неполярных звеньев. Степень сульфирования и содержание воды в системе являются главными параметрами при выполнении расчетов. Построенная модель показывает, что даже при малом содержании воды происходит фазовое разделение гидрофильных и гидрофобных звеньев. В объеме мембраны формируется пространственная сетка водных доменов, стенки которых состоят из полярных звеньев полимерной матрицы. Оценка порога перколяции показывает, что водные домены формируют проникающую сетку каналов уже при содержании воды 0.05–0.09. Аналогичное моделирование было выполнено для хорошо изученной мембраны “нафион 1100”. Хотя морфология гидрофильных каналов в мембранах сульфированного ароматического полиэфирэфиркетона и нафиона сильно различаются, площади их поперечного сечения близки. Полученные результаты позволяют рассматривать сульфированный ароматический полиэфирэфиркетон как возможную альтернативу нафиона при разработке протонпроводящих мембран топливных элементов нового поколения.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению иономерных мембран обусловлен экономической потребностью в разработке дешевых, экологически чистых и компактных источников энергии для применения в энергетике, транспорте и бытовых условиях. В качестве замены традиционных автономных источников электропитания в настоящее время все чаще рассматривают низкотемпературные топливные элементы на основе водорода и метанола. Ключевым элементом этих устройств являются протонпроводящие мембраны. Они обеспечивают перенос протонов, изоляцию по электронам, разделение топлива и окислителя [1, 2]. Наиболее часто для их изготовления используют иономеры группы нафион (Nafion®) [3–6], к которой относятся гребнеобразные полимеры с фторуглеродной основной цепью и короткими боковыми цепями, несущими сульфогруппы. Они сочетают в себе такие полезные свойства, как высокая долго-

вечность, стойкость к окислению и уникальная ионная проводимость, которая может достигать $\sim 10^{-2}$ См/см [5]. Для сравнения подобную проводимость имеет водный раствор поваренной соли при нормальных условиях с концентрацией 0.1 моль/л. Однако перфторполимеры не удовлетворяют целой группе требований. Например, мембраны на их основе теряют свои функциональные способности выше 80°C из-за снижения протонной проводимости. Кроме того, их стоимость велика (\$800 за 1 м²), а производство токсично. Следовательно, разработка дешевых и надежных иономерных мембран является одним из приоритетных направлений развития химии высокомолекулярных соединений, мембранных материалов и технологий.

В настоящее время активно изучается возможность замены перфторполимеров на другие синтетические материалы, например сульфированные полигетероарилены (СПГА). В данной группе полимеров наиболее перспективными являются сульфированные ароматические полиэфирэфиркетоны (САПЭЭК). При низкой себестоимости (благодаря относительной легкости их синтеза) они обладают хорошими механическими свой-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00671-а).

E-mail: kpv@germany.ru (Комаров Павел Вячеславович).

ствами, высокой химической стойкостью и долговечностью (>3000 ч) [7–11]. Однако их ионная проводимость ($(0.04–0.71) \times 10^{-2}$ См/см), часто недостаточно высока [12]. Поэтому актуален поиск оптимальной композиции сульфированных и несulfированных звеньев САПЭЭК для улучшения протонной проводимости.

В общем случае изучение транспортных свойств иономеров должно включать в себя анализ межмолекулярного взаимодействия и топологии водных каналов, которые формируются в полимерной матрице в результате взаимодействия ионогенных групп с полярным растворителем. Как известно, свойства иономеров существенно зависят от их морфологии, которая связана с химическим строением и способом получения полимера. Традиционно выделяют два механизма, отвечающие за протонный транспорт. Согласно механизму Гротуса, передача протонов происходит в водной среде вдоль центра каналов, благодаря непрерывному обмену: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ [13]. Второй механизм допускает, что протоны передаются двумя способами: через диффузионный транспорт ионов гидроксония и путем протонного обмена между соседними сульфогруппами, расположенными вдоль стенок каналов [14]. В последнем случае скорость передачи протонов может быть низкой, если у молекул воды и сульфогрупп существует большая разница в сечениях протонного захвата.

Величина протонной проводимости сильно зависит от содержания воды в мембране, которая обычно определяется числом молекул воды λ , приходящихся на одну сульфогруппу. Хорошо известно, что проводимость нафтона начинает ощутимо увеличиваться даже при малом количестве воды $\lambda \approx 2$ [15], т.е. когда объемная доля гидратированных ионогенных групп относительно низка и они должны были бы существовать только в виде изолированных кластеров. Причины образования связанных каналов при таких условиях не ясны.

К настоящему времени выполнено много теоретических исследований, посвященных изучению свойств нафтона (см. детальный обзор [6]). При этом аналогичные публикации по сульфированным полигетероариленам отсутствуют. Хотя химическая структура нафтона и отлична от СПГА, общие принципы формирования морфологии сульфированных иономеров должны быть одинаковыми. Поэтому анализ опыта, накопленного в данной области, может быть полезен при выборе адекватного метода исследований СПГА. Ниже дадим краткий обзор различных теоретических методов, применявшихся для изучения протонпроводящих мембран.

Наиболее ранними являются исследования, проведенные в рамках полуэмпирических подхо-

дов [16–22]. В указанных работах были сделаны предсказания относительно сегрегации полимерной матрицы на гидрофильные и гидрофобные домены нанометрового масштаба. Однако перечисленные методики не дают детального описания структуры мембран в силу их искусственности, поскольку в этих моделях используется большое число эмпирических параметров.

К следующей группе теоретических подходов можно отнести методы атомистического моделирования [23–28]. Для описания молекулярных систем в них используются основные законы аналитической механики и феноменологические потенциалы взаимодействия. Значит, их можно рассматривать как микроскопические теории, с помощью которых удалось воспроизвести фазовую сегрегацию полярных подсистем полимерной матрицы, изучить механизм диффузии воды и ионов гидроксония, понять принципы формирования локальных структур в зависимости от степени содержания воды, а также выяснить роль сульфосодержащих боковых цепей фторполимеров при формировании протонпроводящих каналов в мембране.

Несомненно, наиболее строгий уровень рассмотрения обеспечивают ab initio квантово-механические вычисления [29–31]. Они дают наиболее точную информацию о свойствах различных молекулярных групп, например о конформациях боковых цепей нафтона, диссоциации групп $-\text{SO}_3\text{H}$ и механизме передачи протонов. Однако эти подходы, как и классические методы атомистического моделирования, ограничены рассмотрением лишь малых объемов вещества.

При изучении протонпроводящих мембран в условиях большой потери воды, когда водные кластеры разделены расстоянием $\sim 10–14$ нм [17], необходимо рассчитывать морфологию иономеров на относительно больших пространственных масштабах (десятьках и сотнях нанометров). В таком случае наиболее целесообразно использовать так называемые *мезоскопические* подходы, примерами которых являются метод клеточного автомата [32], гибридный подход МК/PRISM, основанный на методах Монте-Карло и интегральных уравнений [33], а также метод диссипативной динамики [34]. Предсказания, сделанные перечисленными подходами, удовлетворительно согласуются с результатами атомистического моделирования и экспериментом.

В последнее время успешное развитие получил метод мезоскопической динамики, разработанный на основе динамического варианта метода функционала плотности [35]. Он также позволяет изучать поведение сложных молекулярных систем, полимерных расплавов, смесей и мембранных материалов на больших пространственных и временных масштабах [36].

В настоящей работе метод мезоскопической динамики используется для изучения на мезоскопическом уровне свойств мембран, получаемых сульфированием ароматических полиэфирэфиркетонов (АПЭЭК). Степень сульфирования и содержание воды в системе являлись главными параметрами расчетов. Для проверки адекватности численной реализации используемой теории были воспроизведены результаты работы [36], полученные аналогичным методом для мембраны нафтон 1100.

МЕТОД МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ

Метод базируется на аксиоме о существовании однозначного соответствия между функцией распределения частиц и их локальной плотностью. Предполагается, что молекулы находятся под влиянием внешнего потенциального поля U , которое приводит систему в равновесное состояние. Задача о построении внешнего поля решается в рамках стандартного метода самосогласованного среднего поля. Эволюция плотности подчиняется уравнениям диффузии, записанным в форме уравнений Ланжевена [35–40]. Ниже приводятся основные уравнения метода мезоскопической динамики, использованные для построения вычислительной модели мембраны на основе САПЭЭК.

Параметризация молекулярной системы

В методе мезоскопической динамики молекулярная система помещается в расчетную ячейку объемом V с заданными граничными условиями. Обычно вводятся периодические граничные условия. Все молекулы заменяются эквивалентным множеством взаимодействующих силовых центров, называемых мезоскопическими частицами различного типа α ($\alpha \in \{A, B, C, \dots\}$). Все они имеют одинаковый объем $v_\alpha \equiv v$. Каждая идеализированная подсистема α соответствует определенной группе атомов или последовательности структурных единиц (сегментов) цепи макромолекулы. Если в системе присутствует низкомолекулярный растворитель, то нескольким молекулам растворителя может быть сопоставлена одна мезоскопическая частица соответствующего типа. Базовый объем v зависит от параметризации системы, он определяет степень ее огрубления и вводит единичную длину $\sigma = (6v/\pi)^{1/3}$. Каждому типу частиц α сопоставляется потенциальное поле локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$, $\alpha = \{A, B, C, \dots\}$, которое описывает их распределение в пространстве.

Мезоскопические частицы могут входить в состав молекул различного сорта M , ($M \in \{M1, M2, \dots\}$). Число мезоскопических частиц в молекуле M будем обозначать как $N^{(M)}$.

Общее число подсистем в модели определяется *только* числом разновидностей мезоскопических частиц. Пусть, например, изучаемая система состоит из молекул $M1$ и $M2$. Допустим далее, что молекулы $M1$ образованы определенной последовательностью чередования звеньев A и B . Им может быть некий регулярный блок-сополимер из $N^{(M1)}$ статистических фрагментов: $ABABA\dots AB$, что для краткости может быть обозначено как $\zeta^{(M1)}(i)$, ($i = 1 \dots N^{(M1)}$), т.е. $\zeta^{(M1)}(i)$ это последовательность, которая описывает композиционный состав молекулы сорта $M1$. В качестве примера второй макромолекулы $M2$ рассмотрим простой гомополимер, образованный звеньями C , что подразумевает последовательность $CCC\dots C \equiv \zeta^{(M2)}(i)$, ($i = 1 \dots N^{(M2)}$). Таким образом, общее число подсистем равно трем, при этом $\{A, B\} \in M1$, а $C \in M2$.

Классификация взаимодействий, используемых в методе мезоскопической динамики

Все взаимодействия в системе подразделяются на три основных типа: внешнее среднее поле, внутрицепное и межмолекулярное взаимодействие. Внешнее поле задается потенциалом U_α . Оно сопряжено с полем локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ через функциональную производную

$$\rho_\alpha[U](\mathbf{r}) = -n_M k_B T \frac{\partial \ln \Phi_M}{\partial U_\alpha(\mathbf{r})}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, Φ_M – внутримолекулярный статистический интеграл. Поскольку мезоскопические частицы находятся во внешнем поле U_α , их локальная плотность зависит от потенциала этого поля. Взаимодействие связанных сегментов в молекуле M определяется гармоническим потенциалом

$$U_M^G = \frac{3k_B T}{2a^2} \sum_{i=2}^{N^{(M)}} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1})^2 \quad (2)$$

Здесь a – длина связи, $\mathbf{R}_i^{\alpha^{(M)}(i)}$ – радиус-вектор сегмента с номером i из последовательности $\zeta^{(M)}(i)$. Иными словами в методе мезоскопической динамики предполагается, что все молекулы имеют конформацию гауссова клубка. Следовательно, для внутримолекулярного статистического интеграла Φ_M можно записать [41]

$$\Phi_M = A \int \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \left(U_M^G(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_{j=1}^{N^{(M)}} U_{\zeta^{(M)}(j)}(\mathbf{R}_j) \right) \right) \prod_{i=1}^{N^{(M)}} d\mathbf{R}_i, \quad (3)$$

где $A = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{-3/2} \left(\frac{2\pi a^2}{3}\right)^{-3/2(N^{(M)}-1)}$, m – масса частицы (полимерного сегмента), h – постоянная Планка. Далее, подставляя формулу (3) в уравнение (1), после вычисления функциональной производной получим выражение для плотности ρ_α

$$\rho_\alpha[U](\mathbf{r}) = n_M A \prod_{i=1}^{N^{(M)}} \prod_{j=1}^{N^{(M)}} d\mathbf{R}_i \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \delta_{\alpha\zeta^{(M)}(j)} \times \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \left(U_\alpha^G(\{\mathbf{R}_k\}) + \sum_{l=1}^{N^{(M)}} U_\alpha(\mathbf{R}_l) \right)\right), \quad (4)$$

которое устанавливает однозначную связь между функцией распределения частиц и их локальной плотностью в пространстве. Для удобства расчетов формулу (4) следует представить через функции распространения Грина $G_i(\mathbf{r})$ (пропагаторы):

$$\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{v n_M}{\Phi_M} \sum_{i=1}^{N^{(M)}} S(\mathbf{r}_i) \delta_{\alpha\zeta^{(M)}(i)} G_i(\mathbf{r}) \langle \tilde{G}_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (5)$$

Здесь дельта-функция $\delta_{\alpha\zeta^{(M)}(i)}$ “вырезает” из цепи сорта M сегменты требуемого типа (т.е. $\delta_{\alpha i} = 1$, когда сегмент с номером i принадлежит типу α ; в противном случае $\delta_{\alpha i} = 0$). Функции $S(\mathbf{r}_i)$ определяются как

$$S(\mathbf{r}_i) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r}_i \in V \\ 0, & \mathbf{r}_i \notin V \end{cases} \quad (6)$$

Они вводятся для контроля принадлежности частиц объему V , если в системе присутствуют непроницаемые поверхности на границах ячейки. Прямые $G_i(\mathbf{r})$ и обратные $\tilde{G}_i(\mathbf{r})$ пропагаторы зависят от $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ и даются рекуррентными соотношениями

$$\begin{aligned} G_i(\mathbf{r}) &= S(\mathbf{r}_i) \exp(-\rho_\alpha^{(i)}(\mathbf{r})/k_B T) \langle G_{i-1}(\mathbf{r}) \rangle, \\ i &= 1, \dots, N^{(M)} \\ \tilde{G}_i(\mathbf{r}) &= S(\mathbf{r}_i) \exp(-\rho_\alpha^{(i)}(\mathbf{r})k_B T) \langle \tilde{G}_{i-1}(\mathbf{r}) \rangle, \\ i &= N^{(M)}, \dots, 1 \end{aligned} \quad (7)$$

с начальными условиями $G_0(\mathbf{r}) = \tilde{G}_{N^{(M)}}(\mathbf{r}) = 1$. Операторные угловые скобки обозначают интегральные свертки

$$\begin{aligned} \langle G_i(\mathbf{r}) \rangle &= \int g_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ \langle \tilde{G}_i(\mathbf{r}) \rangle &= \int g_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tilde{G}_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ g_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') &= \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2\pi a^2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\right), \end{aligned} \quad (8)$$

где интегральное ядро $g_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ определяет вероятность реализации межсегментной связи длины a .

Взаимодействие между двумя мезоскопическими частицами типов α и β , принадлежащих различным цепям, записывается в следующем виде:

$$E_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \varepsilon_{\alpha\beta} g_{12}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (9)$$

Здесь $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – энергетические параметры модели, характеризующие интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Они выражаются через константы Флори–Хаггинса $\chi_{\alpha\beta}$

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{v}{k_B T} (\varepsilon_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\beta\alpha} - \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon_{\beta\beta}) \quad (10)$$

Эта формула обеспечивает взаимосвязь между физическими свойствами реальной макромолекулы и энергией взаимодействия мезоскопических частиц. Параметр $\chi_{\alpha\beta}$ может быть получен из экспериментальных данных, например посредством измерения парциального давления пара над раствором; по давлению, создаваемому набухающим полимером в растворителе и т.д.

Функционал свободной энергии системы

Поскольку в методе мезоскопической динамики постулируется однозначная взаимосвязь между функцией распределения частиц и их локальной плотностью, полная свободная энергия является функцией $\rho_\alpha(\mathbf{r})$, т.е. $F \equiv F\{\rho_\alpha(\mathbf{r})\}$. Запишем функционал свободной энергии:

$$F\{\rho_\alpha\} = F_I\{\rho_\alpha\} + F_{MF}\{\rho_\alpha\} + F_C\{\rho_\alpha\} + F_S\{\rho_\alpha\} \quad (11)$$

Первый член данного выражения в правой части отвечает системе идеальных невзаимодействующих гауссовых цепей, находящихся во внешнем поле $U_\alpha(\mathbf{r})$,

$$\begin{aligned} F_I\{\rho_\alpha\} &= -k_B T \sum_M (n_M \ln \Phi_M - \ln n_M!) - \\ &- \sum_\alpha \int U_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\alpha(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (12)$$

Второе слагаемое уравнения (11) определяется вкладом межмолекулярного взаимодействия

$$F_{MF}\{\rho_\alpha\} = \frac{1}{2} \sum_{I\alpha\beta} \iint E_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_\alpha(\mathbf{r}) \rho_\beta(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (13)$$

Третье слагаемое $F_C[\rho]$ в выражении (11) учитывает сжимаемость системы посредством ограничения амплитуды возможных флуктуаций плотности

$$F_C\{\rho_\alpha\} = \frac{\kappa_H}{2} \int_V \left(\sum_k v_k (\rho_k(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_k) \right)^2 d\mathbf{r} \quad (14)$$

Здесь κ_H – параметр сжимаемости, $\bar{\rho}_\alpha$ – средняя плотность каждой подсистемы, v_α – объем поли-

мерного сегмента. Последнее слагаемое в (11) вводится дополнительно, если молекулы взаимодействуют с некоторой поверхностью:

$$F_S[\{\rho_\alpha\}] = \frac{V}{2} \sum_\alpha \iint \varepsilon_{\alpha S}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_\alpha(\mathbf{r})(1 - S(\mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (15)$$

($\varepsilon_{\alpha S}$ – энергетический параметр).

Система динамических уравнений

Динамика системы описывается функциональными уравнениями Ланжевена в форме уравнений диффузии для плотностей компонент с учетом теплового шума (обобщенная модель Гинзбурга–Ландау [42])

$$\frac{\partial \rho_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \sum_\beta \int D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \frac{\delta F}{\delta \rho_\beta}(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}' + \eta_\alpha(\mathbf{r}, t), \quad (16)$$

где $D_{\alpha\beta}$ – оператор диффузии. Его форма записи зависит от используемого приближения. В простом случае “локального зацепления” оператор выражается следующим образом:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{D}{k_B T} \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}\rho_\beta}(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \quad (17)$$

(D – коэффициент диффузии). В данной работе принято $D = 10^7$ см²/с (как и в работе [36]), что ограничивает размер временного шага значениями 30–50 нс. Случай нелокального зацепления описан в работе [35]. Функция η_α используется для учета движения броуновского характера (гауссов шум). Она удовлетворяет флуктуационно-диссипативной теореме [43]

$$\langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0 \quad (18)$$

$$\langle \eta(\mathbf{r}, t) \eta(\mathbf{r}', t') \rangle = -2k_B T D_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \delta(t - t') \quad (19)$$

Система уравнений (16) замыкается дополнительным условием, накладываемым на свободную энергию

$$\frac{\delta F}{\delta \rho_\alpha} = -U_\alpha + \frac{\delta F_{MF}}{\delta \rho_\alpha} \quad (20)$$

Согласно этому выражению, при надлежащем выборе потенциального поля $U_\alpha(\mathbf{r})$ свободную энергию можно привести к экстремальному значению, т.е. $\delta F / \delta \rho_\alpha = 0$. Если экстремум отвечает минимальной величине F , то в соответствии с выражением (16) дальнейшая эволюция $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ будет определяться только тепловым шумом. Кроме того, на основе формулы (20) можно рассчитать внешний потенциал по известным значениям производной $\delta F / \delta \rho_\alpha$, и поля плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ (что необходимо для вычисления F_{MF}) в заданный момент времени. Таким образом, в методе мезоскопической динамики временная эволюция системы описывается системой из двух зацепленных уравнений (16) и (20) относительно двух неизвестных функций: поля локальных плотностей $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ и внешнего потенциала $U_\alpha(\mathbf{r})$.

Алгоритмическая модель метода мезоскопической динамики

На основе выбора базовой длины σ вводится разбиение объема V на кубическую решетку из $L \times L \times L$ узлов, на которой интегрирование системы уравнений (16), (20) производится с помощью алгоритма Кранка–Николсона [44]. Чтобы проинтегрировать выражение (16), необходимо выбрать начальные значения для $\rho_\alpha(\mathbf{r}, 0)$ и $\delta F / \delta \rho_\alpha$. В качестве простейшего стартового значения $\rho_\alpha(\mathbf{r}, 0)$ обычно используют равномерное распределение силовых центров по объему ячейки. Отметим, что $\rho_\alpha(\mathbf{r}, 0)$ можно построить посредством усреднения положений частиц, полученных при моделировании другими методами, например атомистической молекулярной динамикой. Заданное распределение $\rho_\alpha(\mathbf{r}, 0)$ используется для вычисления $\delta F_{MF} / \delta \rho_\alpha$ посредством интегрирования выражения (13). Это позволяет построить потенциал $U_\alpha(\mathbf{r})$ для $t = 0$ из условия (20), т.е. $U_\alpha = -\delta F / \delta \rho_\alpha + \delta F_{MF} / \delta \rho_\alpha$. Далее временная эволюция $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ и U_α определяется согласно следующему алгоритму.

Шаг 1: для момента времени t строят новое распределение поля плотностей ρ_α посредством интегрирования нелинейного уравнения (16), записанного в дискретной форме на кубической решетке из $L \times L \times L$ узлов.

Шаг 2: выполняется проверка сходимости решения. Если решение сошлось ($|\rho_\alpha(\mathbf{r}, t) - \rho_\alpha(\mathbf{r}, t - \Delta t)| d\mathbf{r} < \xi$), то вычислительная процедура останавливается. Если нет, выполняется переход к шагу 3 (заметим, что сходимость можно контролировать и по значениям свободной энергии).

Шаг 3: производится поиск нового внешнего потенциала U_α методом наискорейшего спуска или методом сопряженных градиентов.

Шаг 4: рассчитывается новое поле плотностей ρ_α на основе функций распространения Грина (5)–(8). Это позволяет найти $\delta F_{MF} / \delta \rho_\alpha$, используя (13) и $\delta F / \delta \rho_\alpha$ по условию (20). После этого выполняется сдвиг по времени ($t \equiv t + \Delta t$) и выполняется переход к шагу 1.

Таким образом, согласно уравнениям (16) и (20), в процессе эволюции системы распределение плотности $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ формирует плавно меняющийся внешний потенциал $U_\alpha(\mathbf{r})$. Он приводит цепи в состояние равновесия, когда F принимает экстремальное значение, т.е. $-U_\alpha + \frac{\delta F_{MF}}{\delta \rho_\alpha} = 0 \Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{\delta F}{\delta \rho_\beta}(\mathbf{r}') = 0. \text{ Если положение равновесия устойчиво (свободная энергия имеет минимум), даль-$$

нейшая эволюция в системе прекращается. При этом любая малая вариация плотности, обуслов-

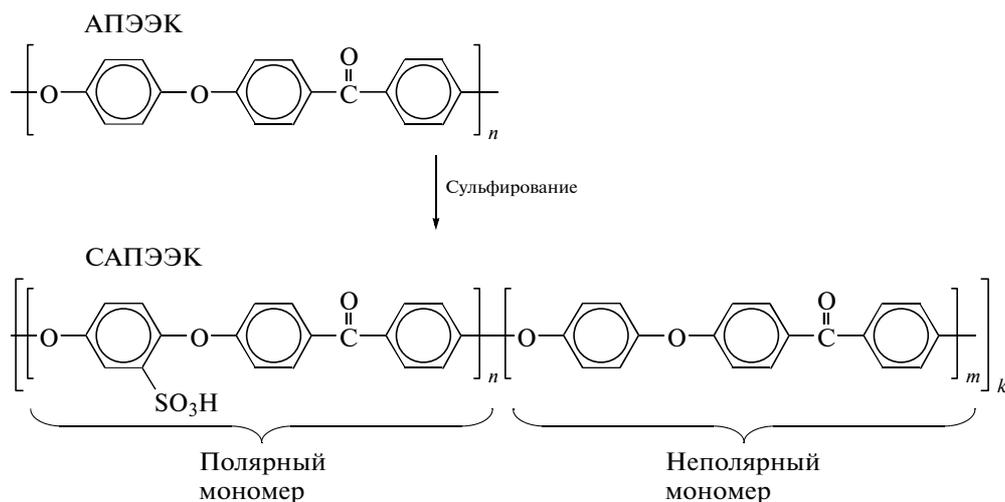


Рис. 1. Структурные формулы АПЭЭК и САПЭЭК.

ленная тепловым шумом, повлечет за собой изменение внешнего потенциала, который в свою очередь будет корректировать распределение частиц, пока система не вернется снова к положению равновесия. В противном случае, если энергетическая яма не является глобальным минимумом, а энергия теплового движения достаточна для преодоления потенциального барьера, решение (16), (20) может иметь расходящийся характер. Поэтому, если для F существует несколько энергетических минимумов, решение задачи оказывается неоднозначным и зависит от выбора начального $\rho_\alpha(\mathbf{r}, 0)$ [36]. Изложение методов подавления динамических неустойчивостей, а также анализ единственности решения (16) и (20), представляет отдельную математическую проблему, которая выходит за рамки данной публикации.

ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Построение модельной системы САПЭЭК–вода в рамках метода мезоскопической динамики требует корректного выбора модельной топологии полимерной цепи в терминах повторяющихся сегментов и определения констант взаимодействия $\epsilon_{\alpha\beta}$ через параметры Флори–Хаггинса (10).

Напомним, что особенность метода мезоскопической динамики в сочетании с моделью Флори–Хаггинса состоит в том, что в ней используется только один характерный объем v для всевозможных фрагментов реального полимера и молекул растворителя. Выбор длины статистического сегмента a гауссовой цепи определяется особенностями химического строения реального полимера, а также требованием соответствия структурных характеристик макромолекулы и ее модели (контурной длине, жесткости и расстоя-

нию между концами цепи). Взаимосвязь этих параметров дается выражением

$$a = C_\infty L_{mon}, \quad (21)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, определяющее жесткость полимерной цепи, L_{mon} – размер реального мономера.

Рассмотрим стратегию отображения атомистической структуры САПЭЭК на эквивалентную мезоскопическую модель. Полимер получают посредством растворения и выдержки в течение 45–175 ч в серной кислоте АПЭЭК [45], что позволяет обеспечить различную степень сульфирования (DS). В результате присоединения групп $-\text{SO}_3\text{H}$ к звеньям АПЭЭК (который является гидрофобным полимером) сульфированный АПЭЭК содержит фрагменты двух типов: А – полярные (гидрофильные) и В – неполярные (гидрофобные) (рис. 1). Таким образом, по своей структуре САПЭЭК является статистическим линейным блок-сополимером АВ, поскольку присоединение сульфогрупп носит случайный характер. Для упрощения описания и параметризации композиционного состава цепи САПЭЭК в дальнейшем будем использовать следующую запись: $[A_n B_m]_k$, где n – число полярных звеньев, m – число неполярных звеньев, k – общее число фрагментов цепи (рис. 1). В рамках рассматриваемой модели изменение отношения $n:m$ позволяет регулировать степень сульфирования полимера.

Жесткость цепей АПЭЭК и САПЭЭК определяется вращением вокруг связей $-\text{O}-$ и $-\text{CO}-$, соединяющих ароматические кольца в цепи полимера. Конформационный анализ, выполненный посредством полуэмпирических расчетов по методу Бицерано [46], дает близкие значения для характеристического отношения C_∞ : 3.35(АПЭЭК) и 3.36(САПЭЭК). Результат для АПЭЭК неплохо

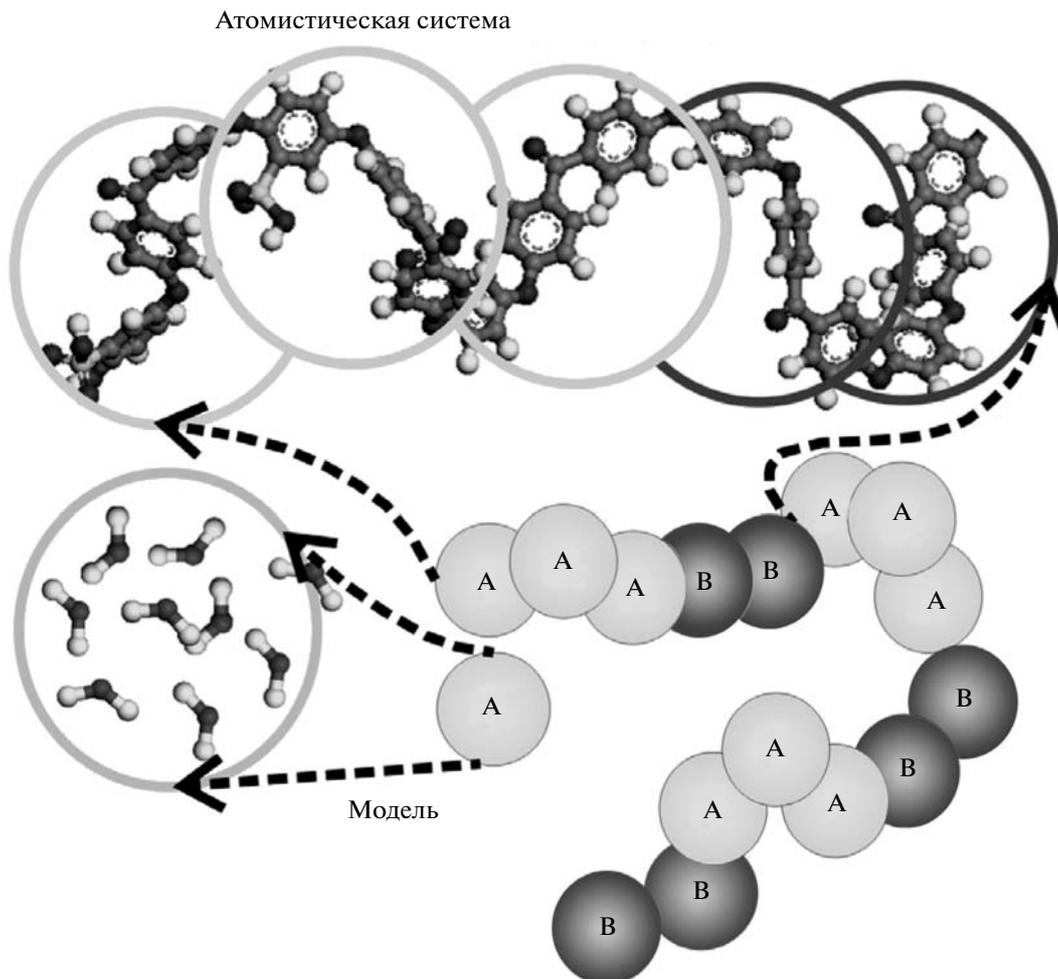


Рис. 2. Взаимное соответствие реальных объектов и их мезоскопического представления.

согласуется с экспериментом по данным визкозиметрии (3.0 [47]) и отличается на 20% от значения C_{∞} , рассчитанного для эквивалентной свободносочлененной цепи (2.7 [48]). Последнее указывает на большую конформационную подвижность цепей АПЭЭК. Аналогичная характеристика для нафiona, полученная в работе [36], равна 7.8.

В качестве базового фрагмента цепи САПЭЭК были выбраны ароматические кольца, диаметр которых составляет 5.3 Å. Используя это значение для задания L_{mon} , а также экспериментальную и полуэмпирическую величины C_{∞} , на основании формулы (21) можно получить оценку для длины статистического сегмента гауссовой цепи: $16.2 \leq a \leq 17.8$ Å. Поскольку размер единичного мономера АПЭЭК, у которого расстояние между концевыми атомами равно 13.5 Å, близок к этому интервалу, каждому полярному и неполярному блоку цепи САПЭЭК можно сопоставить по одной мезоскопической частице соответствующего типа А и В. Оценка молекулярного объема по мето-

ду Бицерано дает значение $v = 250$ см³/моль. Выбранная стратегия огрубления схематично представлена на рис. 2.

Третья подсистема в рассматриваемой модели соответствует воде и имеет порядковое обозначение С. В рамках выбранной параметризации каждая мезоскопическая частица С по своему объему соответствует ≈ 14 молекулам воды. В расчетах для задания количества воды в системе использовали параметр w :

$$w = \frac{N_C}{N_A + N_B + N_C} \quad (22)$$

Он равен нормализованному среднечисленному содержанию мезоскопических частиц воды в мембране, т.е. доля всех мезоскопических частиц в системе принимается за единицу. Часто содержание воды в иономерных мембранах определяется параметром λ , который показывает, сколько молекул воды приходится на одну сульфогруппу. Параметры λ и w связаны между собой простым выражением

$$w = \frac{\lambda n}{(v/V_{\text{H}_2\text{O}})(n+m) + \lambda n}, \quad (23)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем, занимаемый одной молекулой воды.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Чтобы определить силовые константы межмолекулярного взаимодействия, необходимо рассчитать параметр Флори–Хаггинса $\chi_{\alpha\beta}$ для компонент α и β . Они связаны с параметрами растворимости Гильдебранта δ_α и δ_β известным выражением

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{v(\delta_\alpha - \delta_\beta)^2}{RT} - \chi_s, \quad (24)$$

где R — газовая постоянная, χ_s — вклад энтропии в свободную энергию смешения. Экспериментальные оценки χ_s для многих смесей полимер–растворитель дают значение 0.34 [49, 50], следовательно, этим вкладом можно пренебречь, так как он является небольшой поправкой в сравнении с первым слагаемым.

Оценка значений для параметров Гильдебранта может быть получена через плотность энергии когезии E_{coh}/V согласно определению

$$\delta_\alpha = \sqrt{E_{coh}^{(\alpha)}/V} \quad (25)$$

Наиболее быстро параметры растворимости можно оценить полумпирическими методами Бицерано [46], Аскадского [51] и другими. Для более точного вычисления δ_α необходимо использовать моделирование в рамках метода атомистической молекулярной динамики.

В этом методе величина $E_{coh}^{(\alpha)}$ характеризует интенсивность межмолекулярных взаимодействий и определяется как изменение в потенциальной энергии на каждый единичный объем материала при выключении всех межмолекулярных сил взаимодействия. Другими словами, E_{coh} можно интерпретировать как изменение в потенциальной энергии системы при переходе молекул из конденсированного состояния в газовую фазу. На практике это требует экстенсивного сканирования большого объема конфигурационного пространства, что необходимо для получения репрезентативной выборки молекулярных конфигураций, характерных для равновесной структуры материала. Поскольку энергия когезии чувствительна к точности подгонки параметров валентно-силового поля, для оценки его адекватности был выполнен расчет плотности АПЭЭК.

Моделирование АПЭЭК производили с использованием валентно-силового поля второго поколения PCFF [52] в рамках методики, разработанной нами ранее [53]. В этой работе подро-

но изложены вопросы, связанные с начальной подготовкой модели, а также дается описание основных деталей используемой программной реализации метода атомистической молекулярной динамики. С целью сокращения вычислительных затрат использовали относительно небольшую молекулярную систему, состоящую из 10 регулярных олигомеров $[B_1]_{10}$. Чтобы исключить влияние начального состояния, были построены три независимых образца АПЭЭК посредством последовательного сжатия системы со стартовой плотностью 0.1 г/см³ в NPT -ансамбле при $T = 298$ К и $P = 1$ ГПа. После релаксации в течение 30 пс до установившейся равновесных плотностей $\langle \rho \rangle = \text{const}$ давление переключали до нормального $P = 0.1$ МПа, и система продолжала релаксацию, пока ее термодинамические характеристики не выходили на новые равновесные значения. В среднем это занимало 80 пс. Рабочая прогонка длительностью 25 пс была использована для усреднения плотности для каждого независимого образца.

В конечном состоянии размер ребра ячейки моделирования был равен 34.5 Å, а среднее значение плотности АПЭЭК составляло 1.18 ± 0.01 г/см³, что на 6% меньше экспериментального значения 1.26 [54]. Полученное расхождение является следствием использования небольших объемов вещества (см. обсуждение результатов в работе [53]) и относительно коротких цепей олигомеров. По этой причине модель не может в полной мере воспроизвести сложность строения реального полимера, в частности, наличие полукристаллических областей, особенностей пространственного распределения мономеров и т.д. Тем не менее, выполненные расчеты неплохо воспроизводят плотность АПЭЭК, что позволяет использовать поле PCFF в дальнейших расчетах.

Для вычисления параметров растворимости δ_A , δ_B и δ_C были построены три системы из однотипных молекул следующего состава: 10 олигомеров $[A_1]_4$, 10 олигомеров $[B_1]_4$ и 300 молекул воды. Поскольку в первом случае предполагалось, что сульфогруппы находятся не в диссоциированном состоянии (в отсутствие растворителя), для задания зарядов на группах $-\text{SO}_3\text{H}$ использовали стандартную параметризацию PCFF. После процедуры сжатия каждой системы до экспериментальных плотностей они были уравновешены в условиях NVT -ансамбля. Расчет средней энергии когезии выполняли в ходе дальнейшей рабочей прогонки длительностью 250 пс (при сохранении условий NVT -ансамбля). Чтобы получить каждое значение параметра δ_α методом атомистической молекулярной динамики, было выполнено усреднение результатов пяти независимых расчетов для устранения влияния начального распределения молекул.

Константы растворимости для подсистем мезоскопической модели

Источник	Значения δ_α , (Дж/см ³) ^{1/2}		
	А (САПЭЭК)	В (АПЭЭК)	С (Н ₂ О)
Атомистическое моделирование	25.4	24.0	47.1
Бицерано [46]	26.2	24.6	–
Аскадский [51]	25.7	22.0	40.9
Ван-Крелевен [55]	23.4	21.2	–
Федерс [56]	24.6	22.6	–
АПЭЭК (эксперимент)	–	26.4 [9]	–
САПЭЭК (эксперимент)	35.7 [9]	–	–
Другие источники	–	21.2–22.6 [57]	47.9 [36], 47.50 [57], 38.0 [59]
Выбранные δ_α	35.7	26.4	38.0

Для сравнения параметры растворимости собраны в виде таблицы. Также там приведены значения δ_α , взятые из экспериментальных работ и рассчитанные нами в рамках полуэмпирических методов. В случае АПЭЭК наилучшее совпадение результатов моделирования методом атомистической молекулярной динамики наблюдается с предсказаниями по методу Бицерано; также они близки к оценкам по методу Аскадского [51], Ван-Крелевена [55] и Федерса [57]. Как видно, найденные величины δ_B хорошо согласуются с экспериментом: они попадают в интервал от 21.2–22.6 [57] до 26.4 [9]. Из этого можно сделать вывод, что моделирование с помощью указанного метода с валентно-силовым полем РСFF верно воспроизводят физические свойства АПЭЭК.

В случае САПЭЭК результаты расчетов для параметра растворимости показывают большой разброс. Лучше всего расчет методом атомистической молекулярной динамики согласуется с оценками по методу Аскадского (1.2%) и Бицерано (3.1%). Можно отметить, что в целом моделирование правильно воспроизводит тенденцию $\delta_A > \delta_B$, т.е. САПЭЭК является более гидрофильным по отношению к АПЭЭК. Однако все теоретические методы дают сильно заниженное значение δ_A по сравнению с экспериментом ~40% [9]. Главная причина такого расхождения заключается в том, что во всех расчетах подразумевалось, что сульфогруппы находятся в недиссоциированном состоянии (случай “сухого” полимера), в то время как в работе [9] изучали набухание мембраны в различных полярных растворителях.

Наиболее трудной является задача нахождения параметра Гильдебрандта для воды. Экспериментальная величина δ_C , определяемая по теплоте испарения, составляет 47.5 (Дж/см³)^{1/2} [57]. Заметим, что выполненные АМД расчеты дают значение равное 47.1 (Дж/см³)^{1/2}, которое почти точно совпадает с экспериментом. Это еще раз подтвер-

ждает адекватность используемого валентно-силового поля РСFF. Тем не менее, выбор адекватной величины параметра δ_C не является столь простой задачей, как это может показаться на первый взгляд.

Как было показано в работах по нафиону, использование больших значений для δ_C приводит к расслоению всех водно-полимерных смесей при любом содержании воды [36], что противоречит экспериментальным наблюдениям. Это не удивительно, поскольку свойства воды в составе водно-полимерных систем отличаются от свойств воды в объемной фазе. В капиллярах, которые по сути представляют собой системы, близкие к одномерным, структура воды разрушается вследствие уменьшения числа водородных связей, приходящихся на одну молекулу воды. Поэтому для водно-полимерных систем необходимо использовать другое значение для параметра δ_C . Данные выводы подтверждаются результатами работы [58], где было получено $\delta_C = 25$ (Дж/см³)^{1/2} на основе изучения испарения воды в вертикальных каналах политетрафторэтилена. С нашей точки зрения, наибольшего доверия заслуживают результаты работы [59], где величина δ_C определялась из экспериментальных данных по эффективным параметрам растворимости водно-полимерных систем и известных значений для параметра Флори–Хаггинса χ различных полимеров. Выполненный анализ дает среднее значение для $\delta_C = 38.0$ (Дж/см³)^{1/2}, что является более адекватной величиной в свете изложенных выше причин.

В нижней строке таблицы помещены параметры растворимости, выбранные для определения констант межмолекулярного взаимодействия мезоскопической модели. Хотя результаты моделирования методом атомистической молекулярной динамики в целом верно отражают поведение δ_A и δ_B чистых компонент, для дальнейших расчетов были выбраны экспериментальные значения из

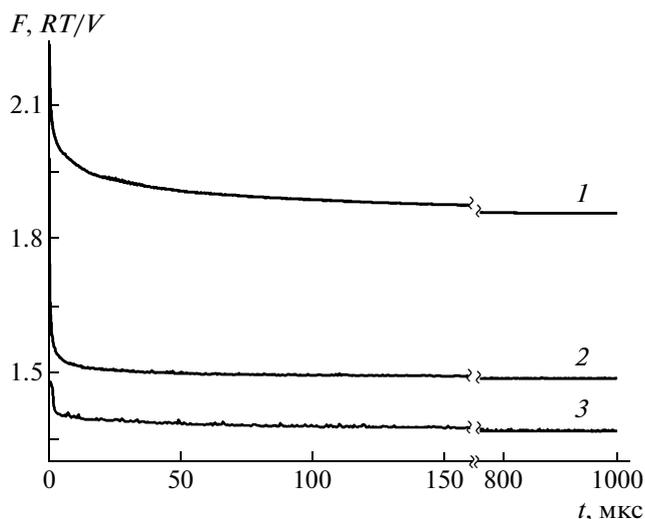


Рис. 3. Зависимость свободной энергии системы от времени вычислений при $T = 298$ К, $w = 0.29$, для трех вариантов композиционного состава. Степень сульфирования полимера 50 (1), 60 (2) и 75% (3).

работы [9]. Сделанный выбор обусловлен тем, что они получены для реальной мембраны и, следовательно, содержат в себе достоверную информацию о характере взаимодействия различных сегментов САПЭЭК в присутствии воды. Параметр растворимости для воды также был взят из экспериментальных оценок [59], так как он отражает особенности структурного и фазового состояния воды в капиллярах, что актуально в условиях мембраны и трудно воспроизводимо в компьютерном эксперименте. Дополнительным аргументом в пользу сделанного выбора служат результаты исследований [36], где специально проверялась чувствительность мезоскопической модели к данному параметру. Как было показано, главным фактором, управляющим фазовым разделением в системе нафион–вода, является взаимодействие между водой и гидрофобными участками полимерной цепи. При этом любые “большие” значения для δ_C (при условии $\delta_C \gg \delta_A \gg \delta_B$) обеспечивают адекватные морфологии мембраны.

Таким образом, для вычисления параметров $\chi_{\alpha\beta}$ были выбраны следующие значения для δ_α : 35.7 (Дж/см³)^{1/2} для А, 26.4 (Дж/см³)^{1/2} для В и 38 (Дж/см³)^{1/2} для С, так что $\chi_{AB} = 21.6/RT$, $\chi_{AC} = 1.32/RT$, и $\chi_{BC} = 33.6/RT$.

Еще раз подчеркнем, что результаты моделирования методом атомистической молекулярной динамики дают неплохую качественную оценку параметра растворимости и для изучаемого полимера, и для воды. Поэтому атомистическое моделирование может быть использовано для уточнения особенностей строения сульфированных мембран.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были выбраны три системы САПЭЭК–вода со степенью сульфирования DS полимерной матрицы 50, 60 и 75%. Им сопоставлены последовательности $[A_n B_m]_k$ полярных и неполярных звеньев с одинаковой общей длиной цепи $(n + m)k = 40$: $[A_1 B_1]_{20}$, $[A_3 B_2]_8$ и $[A_3 B_1]_{10}$. Для простоты будем их называть: САПЭЭК-50, САПЭЭК-60 и САПЭЭК-75. Температура во всех расчетах была фиксированной 298 К. Другим важным параметром моделирования является содержание воды в системе w . Его значения варьировались в диапазоне 0.02–0.38 для изучения различных условий функционирования мембраны.

Для выбранного набора параметров поиск решений уравнений Ланжевена (16), (20) производили на кубической решетке размера $32 \times 32 \times 32$ узла. Поскольку вычисление единичной длины σ через базовый объем v дает значение, равное 0.78 нм, из соображений удобства шаг между узлами решетки был выбран равным 1 нм. Это позволяет в рамках рассматриваемой модели отслеживать структурообразование в кубе с длиной ребра 32 нм.

Для изучения фазовых изменений, происходящих в водно-полимерной смеси, использовали параметр порядка N_α . Эта характеристика определяется как средняя разность по объему между квадратом локальной плотности $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t)$ и квадратом средней плотности ρ_α мезоскопических частиц:

$$\Lambda_\alpha(t) = \frac{v}{V} \int [\rho_\alpha^2(\mathbf{r}, t) - \rho_\alpha^2] d\mathbf{r} \quad (26)$$

Близкие к нулю значения параметра порядка отвечают гомогенной системе, в то время как $\Lambda_\alpha \gg 0$ указывает на фазовое разделение.

Для всех расчетов в качестве начального состояния ($t = 0$) было использовано гомогенное распределение плотности $\rho_\alpha(\mathbf{r}, 0)$ для $\alpha = A, B$ и C внутри ячейки моделирования. Полное время расчета для каждого набора параметров варьировалось от 400 до 1000 мкс. Продолжительность вычислений контролировалась условием сходимости свободной энергии $|F(t + 10 \text{ мкс}) - F(t)|/F(t) < 0.002$.

Характерное поведение $F(t)$ для трех степеней сульфирования при одинаковом содержании воды в мембране ($w = 0.29$) представлено на рис. 3. Наиболее быстрая сходимость $F(t)$ наблюдается при самой высокой степени сульфирования (75%). В этом случае систему уравнений Ланжевена достаточно решать до $t \leq 400$ мкс. Однако при $DS = 50\%$ свободная энергия продолжает медленно затухать на достаточно больших временных интервалах, поэтому для достижения приемлемой сходимости необходимо отслеживать изменения в системе вплоть до $t \approx 900$ мкс.

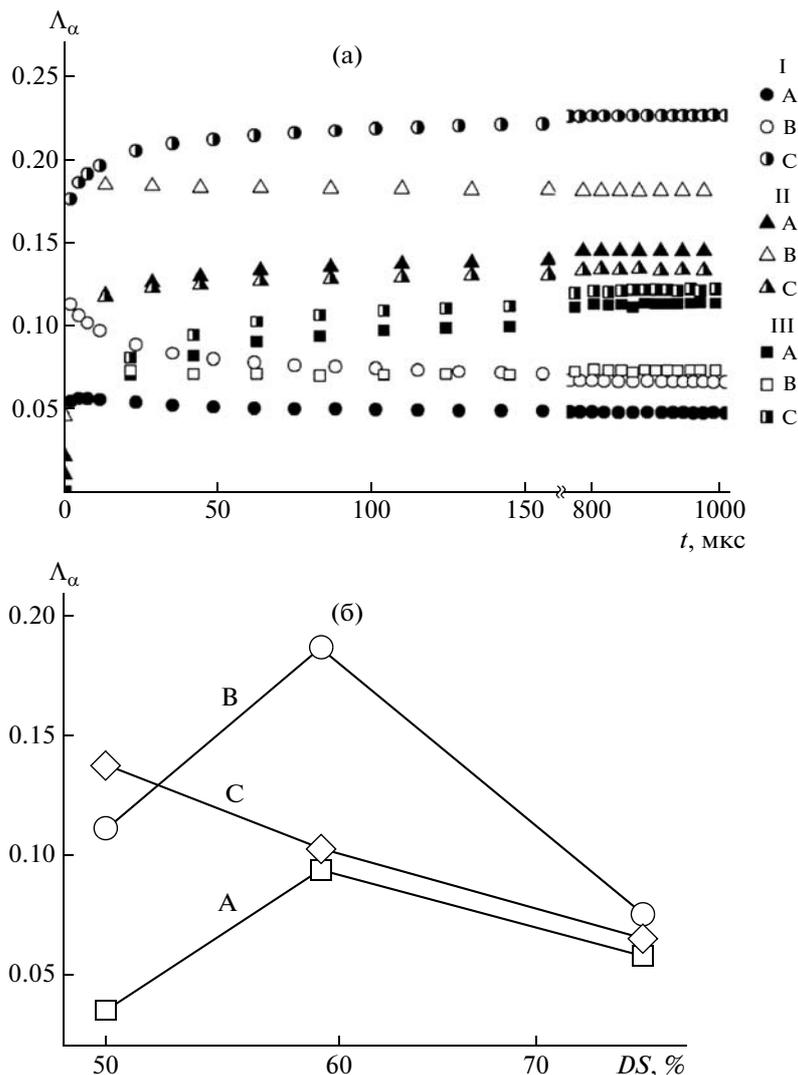


Рис. 4. а – Эволюция параметра порядка подсистем Λ_α ($\alpha = A, B, C$) для $T = 298$ К, $w = 0.29$, для трех вариантов композиционного состава: I – САПЭЭК-50, II – САПЭЭК-60, III – САПЭЭК-75; б – зависимость Λ_α от степени сульфирования DS .

Для тех же систем на рис. 4а приводится зависимость параметра порядка от времени. Как видно из сравнения рис. 3 и 4, функции $F(t)$ и $\Lambda_\alpha(t)$ подобны. Начальная стадия эволюции ($t_{max} < 100$ мкс) характеризуется быстрым изменением параметра порядка и сопровождается фазовым разделением в системе, поскольку $\Lambda_\alpha(t) \gg 0$ уже для $t > 2$ мкс. Далее его величина медленно стремится к насыщению в течение продолжительного временного интервала (в худшем случае $t_{max} \sim 900$ мкс), пока не прекращает изменяться свободная энергия. Для всех трех подсистем наблюдается отчетливое негомогенное распределение поля плотностей мезоскопических частиц в конечном состоянии. Это иллюстрирует рис. 5, на котором выполнены контурные построения $\rho_\alpha(\mathbf{r}, t_{max})$ на сечении $V(x, y, 0)$, системы САПЭЭК-60 при $w = 0.29$.

Представленная картина фазового разделения отвечает конечному значению свободной энергии рис. 3 (кривая 2), и характеризуется параметрами порядка, построенными на рис. 4а (точки группы II). Максимальные значения плотности подсистем А и В приходятся на области, не заполненные водой. При этом полярная подсистема формирует переходные зоны между гидрофобными звеньями и подсистемой С. Сформировавшуюся морфологию полимерной матрицы можно сравнить с губчатой структурой с порами, заполненными водой. При этом вода образует компактные домены с немного размытой границей.

Отметим, что не существует однозначного мнения, какое значение плотности ρ_C можно считать границей водного домена. Как следует из работы Ягера [19], которая подтверждается атоми-

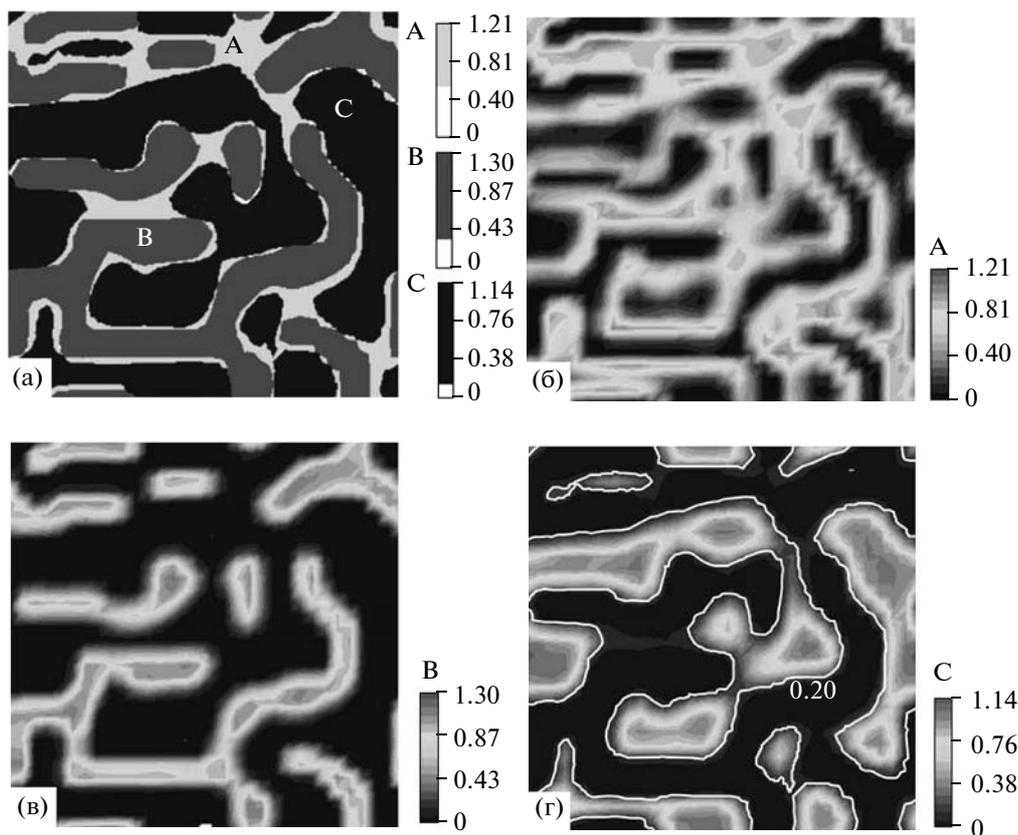


Рис. 5. Контурное построение сечения $V(x, y, 0)$ парциальной плотности ρ_α мезоскопических частиц, для САПЭЭК-60, $w = 0.29$, $T = 298$ К. а – комбинированное построение плотностей трех подсистем $\rho_A \geq 0.3$, $\rho_B \geq 0.5$, $\rho_C \geq 0.2$; б – построение изоплотностей для подсистем А (б), В (v) и С (r).

стическим моделированием [60] и расчетами в рамках континуальной модели [61], протоны и ионы гидроксония могут концентрироваться вблизи сульфогрупп на границах доменов. Таким образом, к зонам, обеспечивающим протонный транспорт, можно отнести не только зоны с высоким содержанием воды, но и межфазный интерфейс, где плотность подсистем А и С имеет переходные значения. Это существенно увеличивает объемную долю протонпроводящих областей и обеспечивает их соединение. Опираясь на результаты работы [36], были выбраны следующие значения пороговой плотности: $\rho_C \geq 0.20$ и $\rho_A < 0.30$. Их использование для оценок границ водных доменов иллюстрирует рис. 5г.

На рис. 5а представлено композиционное построение для всех подсистем частиц с $\rho_A > 0.3$, $\rho_B > 0.5$ и $\rho_C > 0.2$. Отчетливо видно, что водные кластеры образуют протяженные структуры, внедренные в матрицу полимера и покрытые оболочкой из сульфогрупп. Наблюдаемая морфология похожа на пространственное распределение полярных и неполярных групп в случае нафина [36] и согласуется с предсказаниями трехфазной

модели Ягера–Стека [19], которую можно применить к системе САПЭЭК–вода.

Вернемся к анализу рис. 4. Сравнение параметров порядка для воды при различных степенях сульфирования показывает падение упорядоченности подсистемы С с ростом DS , т.е. $\Lambda_C(DS = 50\%) > \Lambda_C(60\%) > \Lambda_C(70\%)$. В то же время в поведении параметров порядка гидрофобной и гидрофильной фазы наблюдается переход через экстремум при $DS = 60\%$, где они имеют максимальные значения (рис. 4б). Очевидно, что начальное упорядочение (переход от $DS = 50\%$ к $DS = 60\%$) происходит в результате слияния водных доменов, взаимодействующих с сульфогруппами. Далее, с ростом DS (переход от 60 к 75%), полярные звенья начинают образовывать доминантную фазу. В результате увеличивается растворимость полимера и, как следствие, падает упорядочение в гидрофильной и гидрофобной подсистемах. Рассмотрим этот факт подробнее.

На рис. 6 представлены изоконтурные распределения плотности ρ_C на сечении $V(x, y, 0)$ в случае трех степеней сульфирования и $w = 0.29$. Как видно, при наименьшем значении DS (САПЭЭК-50) вода формирует обособленные домены, разде-

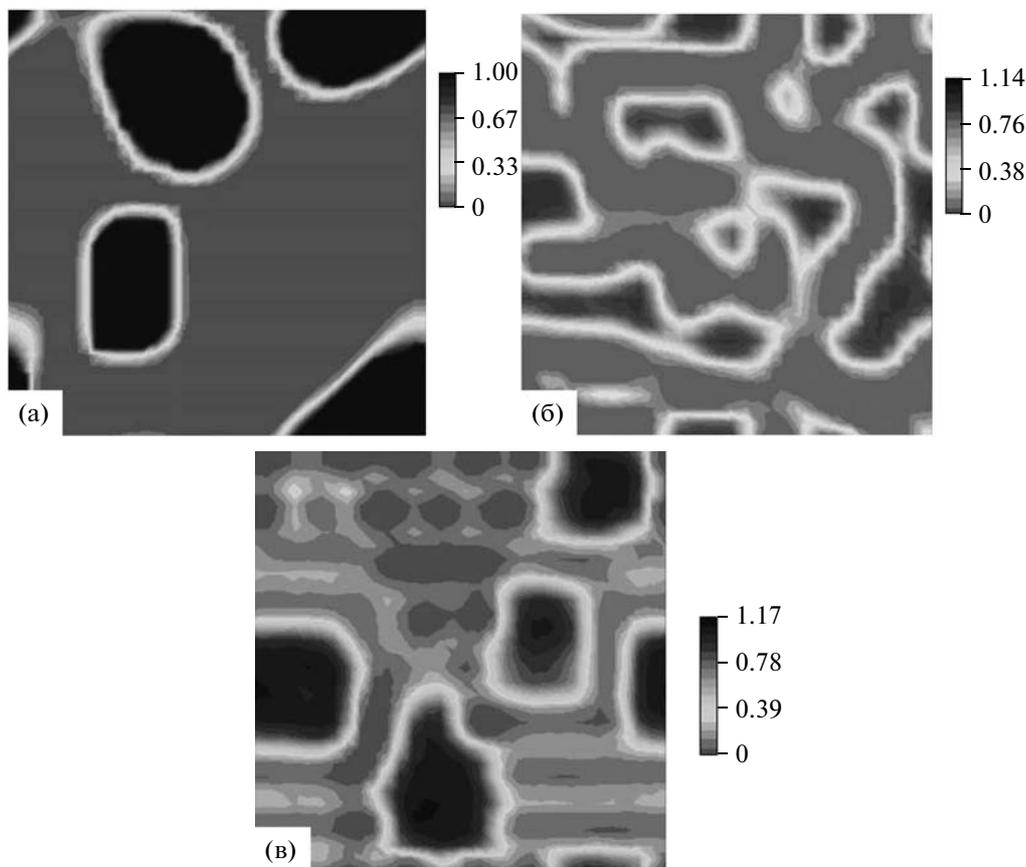


Рис. 6. Изоконтурные плотности воды, построенные на сечении $V(x, y, 0)$ в случае $w = 0.29$, для трех вариантов композиционного состава: САПЭЭК-50 (а), САПЭЭК-60 (б), САПЭЭК-75 (в).

ленные средним расстоянием ~ 19 нм. Они имеют форму, близкую к эллипсоидальной, с поперечным сечением ~ 10 нм и четкой границей с толщиной ~ 0.8 нм. Перколяция водных каналов в мембране наблюдается для более высоких степеней сульфирования $DS = 60$ и 75% . При этом морфология указанных мембран значительно различается. Как видно из рис. 6, САПЭЭК-75 содержит множество водных кластеров неправильной формы со средним диаметром поперечного сечения 11 нм и сильно размытой границей с толщиной 2.6 нм, очевидно, вследствие увеличения гидратации полимерной матрицы. Форма водных доменов и их распределение в матрице отчасти подобна САПЭЭК-50, что подтверждает сравнение параметров порядка на рис. 4б. Все кластеры в САПЭЭК-75 связаны проникающей системой тонких каналов, в которых относительная доля водной фазы не превышает 0.3 . Наблюдаемая картина похожа на модель строения протонпроводящей мембраны, предложенной Гирке [16] и Ягером [17].

Из представленных на рис. 6 систем морфологии мембраны САПЭЭК-60 выглядит наиболее подходящей для реализации протонпроводящих

каналов. Как видно, вода образует каналы, в которых ее средняя доля весьма высока (0.5 и выше). Величина их наибольшего поперечного сечения составляет ≈ 8 нм. Таким образом, из рассматриваемых степеней сульфирования значение $DS = 60\%$ оптимально, поскольку данная мембрана (предположительно) должна обладать значительно большей протонной проводимостью. Поэтому дальнейшее исследование структурообразования в системе САПЭЭК–вода было выполнено именно для такого случая.

Процесс перестройки структуры мембраны САПЭЭК-60 по мере насыщения ее водой иллюстрирует рис. 7. Здесь представлена динамика изменения параметра порядка $\Lambda_\alpha(t)$ ($\alpha = A, B, C$) в зависимости от w . При малом содержании воды $w \sim 0.02$ параметр порядка Λ_C практически равен нулю $\sim 10^{-4}$. Это однозначно показывает, что вода в системе не формирует каких-либо упорядоченных структур. Видно, что в случае практически сухого полимера полярные и неполярные звенья полимерной матрицы образуют хорошо выраженные отдельные фазы, о чем свидетельствуют значения параметра порядка, равные $\Lambda_A = 0.217$ и

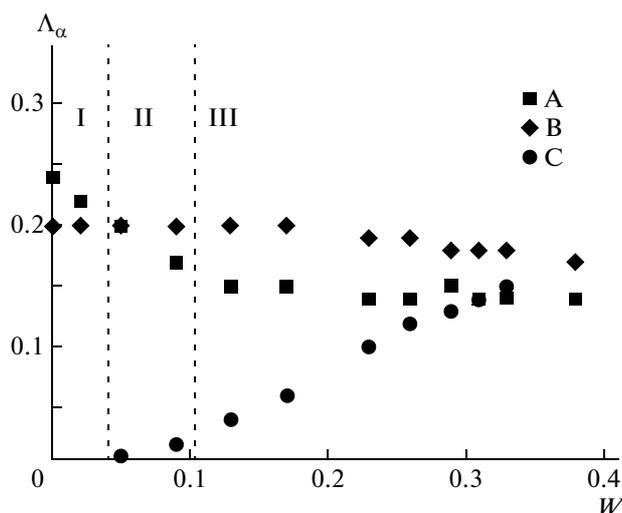


Рис. 7. Параметр порядка Λ_α ($\alpha = A, B, C$) как функция w при $T = 298$ К для мембраны САПЭЭК-60. Области: I – перколяция отсутствует; II – перколяция существует для областей, где $\rho_C \sim 0.2$; III – перколяция существует для областей, где $\rho_C > 0.5$.

$\Lambda_B = 0.198$ (рис. 7, область I). Фазовое разделение также демонстрируют результаты комбинированной визуализации (рис. 8а) для трех подсистем в случае $w = 0.05$. Как и на рис. 5а, каждой фазе соответствуют области, где среднеполевые значения плотности принимают значения $\rho_A \geq 0.3$, $\rho_B \geq 0.5$ и $\rho_C \geq 0.2$. Напомним, что фазовое разделение в *практически* сухом состоянии является хорошо известным экспериментальным фактом для нафiona.

По мере роста количества воды в мембране параметр порядка начинает постепенно увеличиваться, и для $w = 0.29$ его величина достигает значений этого параметра других подсистем (рис. 7). При этом хаотичность полярной фазы (А) повышается, в то время как вода и гидрофобная подсистема демонстрируют более высокую степень упорядочения. Такое поведение в первую очередь связано с тем, что фазовое разделение управляется взаимодействием гидрофобных звеньев полимерной матрицы с молекулами воды.

Визуализация разделения фаз при разных значениях содержания воды представлено на рис. 8. Видно как постепенно в мембране возникают водные домены. Вместе с ростом их диаметра, они становятся более вытянутыми в направлении осей каналов, формируемых полярными звеньями полимерной матрицы. Это приводит к быстрому формированию перколирующей системы каналов в объеме материала (граница между областями II и III на рис. 7). В ходе дальнейшей эволюции системы (рис. 7, область III) наблюдается быстрый рост диаметра водных каналов, которые

постепенно заполняют области, принадлежащие гидрофильной фазе (рис. 8).

Объемная визуализация системы, представленная на рис. 9, позволяет более наглядно проследить процесс перколяции водных каналов, построенных для разных пороговых значений ρ_C , в зависимости от содержания воды в мембране САПЭЭК-60. Три различных значения плотности были выбраны из следующих соображений. Концентрация воды в водных каналах сильно неоднородна – с наибольшим значением в центре кластера. Толщина интерфейса зоны, где фазы А и С перекрываются, размыта на расстоянии ≈ 1.6 нм (рис. 5г и 6б). Тогда при выборе трех различных значений ρ_C возникает более отчетливая картина формирования проводящих каналов в материале. Это особенно интересно проследить для чистой водной фазы. Очевидно, что пронизывающая мембрану сеть водных каналов начинает формироваться при низком содержании воды в полимере благодаря фазовому разделению полярной и гидрофобной компонент, которое наблюдается уже при $w = 0.02$ ($\lambda = 0.5$). При большем содержании воды в мембране $w \geq 0.05$ ($\lambda = 1.2$) наличие каналов с плотностями $\rho_C > 0.2$ становится отчетливо выражено. В мембране формируется множество водных доменов вытянутой и гантелеобразной формы из-за коалесценции более мелких кластеров. Оценка порога перколяции w_p для плотности $\rho_C = 0.2$ показывает, что проникающая система каналов в мембране начинает образовывать связанную сетку при $0.05 < w_p < 0.09$ ($\lambda \approx 1.8$), т.е. когда на одну сульфогруппу приходится примерно две молекулы воды. Это значение на порядок меньше порога перколяции ($\lambda = 16$), полученного для нафiona в работе [36] при $\lambda = 2$.

Безусловно, столь малые значения порога перколяции для САПЭЭК отражают особенности его химического строения, благодаря которому имеются предпосылки для микрофазного разделения полярных и неполярных звеньев матрицы. При наличии воды (играющей фактически роль пластификатора) такое разделение ведет к формированию перколирующей сетки каналов иономерных групп. Отметим, что для системы случайно распределенных в объеме одинаковых шаров перколяция возникает при их объемной доле 29% [62]. Следовательно, уже в сухом САПЭЭК-60 полярные звенья составляют *доминантную фазу* и по своему содержанию значительно превышают теоретический порог перколяции. Возникающая при этом морфология, напоминающая в сечении “радиаторы” (рис. 8а), обусловлена специфическим чередованием звеньев в выбранной композиции $[A_3V_2]_8$. Очевидно, что такое строение мембраны является идеальным для обеспечения быстрой перколяции воды (при малых w) по-

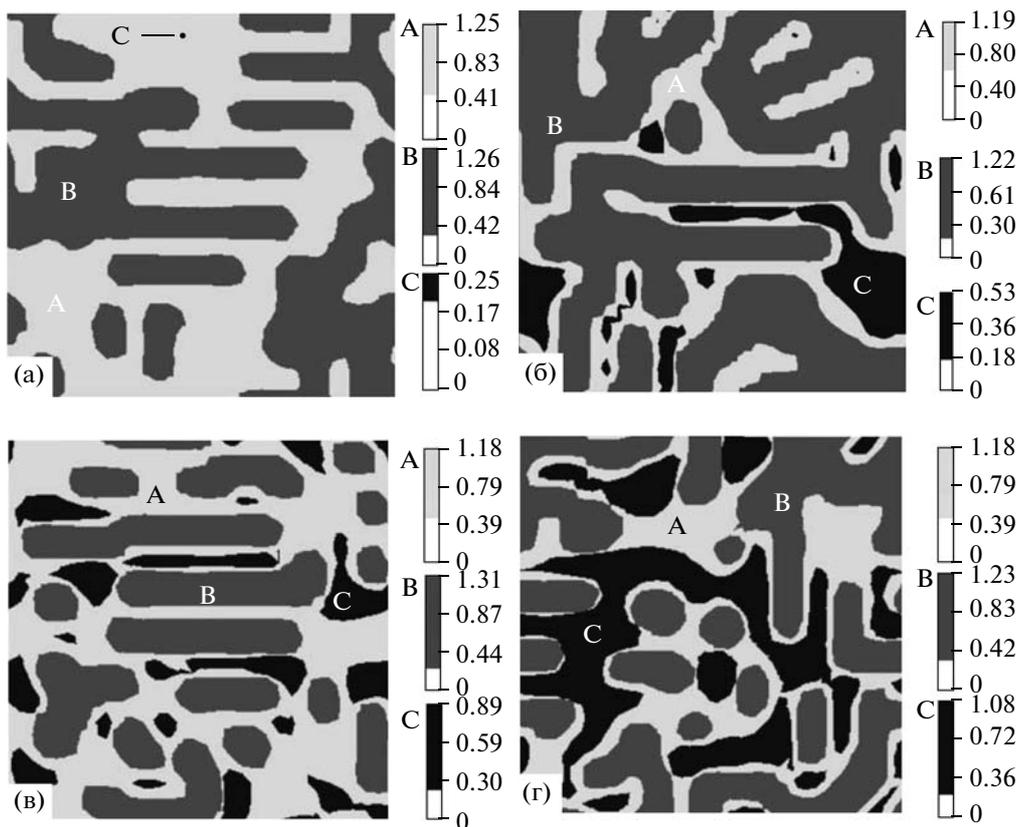


Рис. 8. Контурное построение сечения парциальных плотностей мезоскопических частиц $\rho_\alpha(x, y, 0)$ системы САПЭЭК-60 при $T = 298$ К для трех подсистем $\rho_A \geq 0.3$, $\rho_B \geq 0.5$, $\rho_C \geq 0.2$. $w = 0.02$ (а), $w = 0.05$ (б), $w = 0.09$ (в) и $w = 0.13$ (г).

скольку она распространяется вдоль центров “заготовок” каналов, образуемых гидрофильной фазой.

На основе описанных результатов можно заключить, что в САПЭЭК-60 низкий порог перколяции воды обусловлен наличием перколяции в полярной подсистеме. Данный результат помогает объяснить большие значения порога перколяции для нафiona 1100 [36]. Действительно, поскольку нафion 1100 имеет степень сульфирования 30%, примерно такое значение будет приходиться на объемную долю мезоскопических частиц, образующих полярную подсистему. Это близко к предельному значению для оценок порога перколяции в системе случайно распределенных сфер. Так как распределение полярных групп в иономерах не является случайным, а определяется конформацией полимерной цепи, порог перколяции для полярной фазы (и как следствие, для воды) может иметь более высокие значения.

Оценка порога перколяции водных каналов для более высоких значений ρ_C дает следующие результаты: $w_n = 0.15$ ($\lambda = 4$) для $\rho_C > 0.5$ и $w_n = 0.23$ ($\lambda = 7$) для $\rho_C > 0.9$. На рис. 10 приведена зависимость максимального сечения водных ка-

налов D от содержания воды в мембране. Вплоть до порога перколяции по значению плотности $\rho_C > 0.9$ ($w_n \approx 0.23$) в САПЭЭК-60 лишь немного изменяется диаметр каналов, что должно отвечать стабильному режиму работы мембраны при высоком водном наполнении. Однако уже при $w < 0.23$ происходит резкое уменьшение значений D . Такое поведение согласуется с хорошо известным эффектом падения протонной проводимости мембран при высоких температурах в результате их обезвоживания. Интересно отметить, что в области $w \sim 0.06$, когда наблюдается пороговая перколяция для $\rho_C > 0.2$, водные каналы имеют сечения $D \approx 2.5$ нм (см. также рис. 8б и 9г). Это свидетельствует о том, что данная мембрана будет сохранять проводящие свойства при малом содержании воды.

Для изучения процесса формирования протонпроводящих каналов в разных иономерах, был выполнен сравнительный анализ морфологий мембран САПЭЭК-60 и нафiona 1100 при одинаковом содержании воды ($w = 0.33$). Набор параметров для нафiona (композиционный состав, $\chi_{\alpha\beta}$ и ν) был взят из работы [36]. Отметим, что степень сульфирования нафiona 1100 существенно

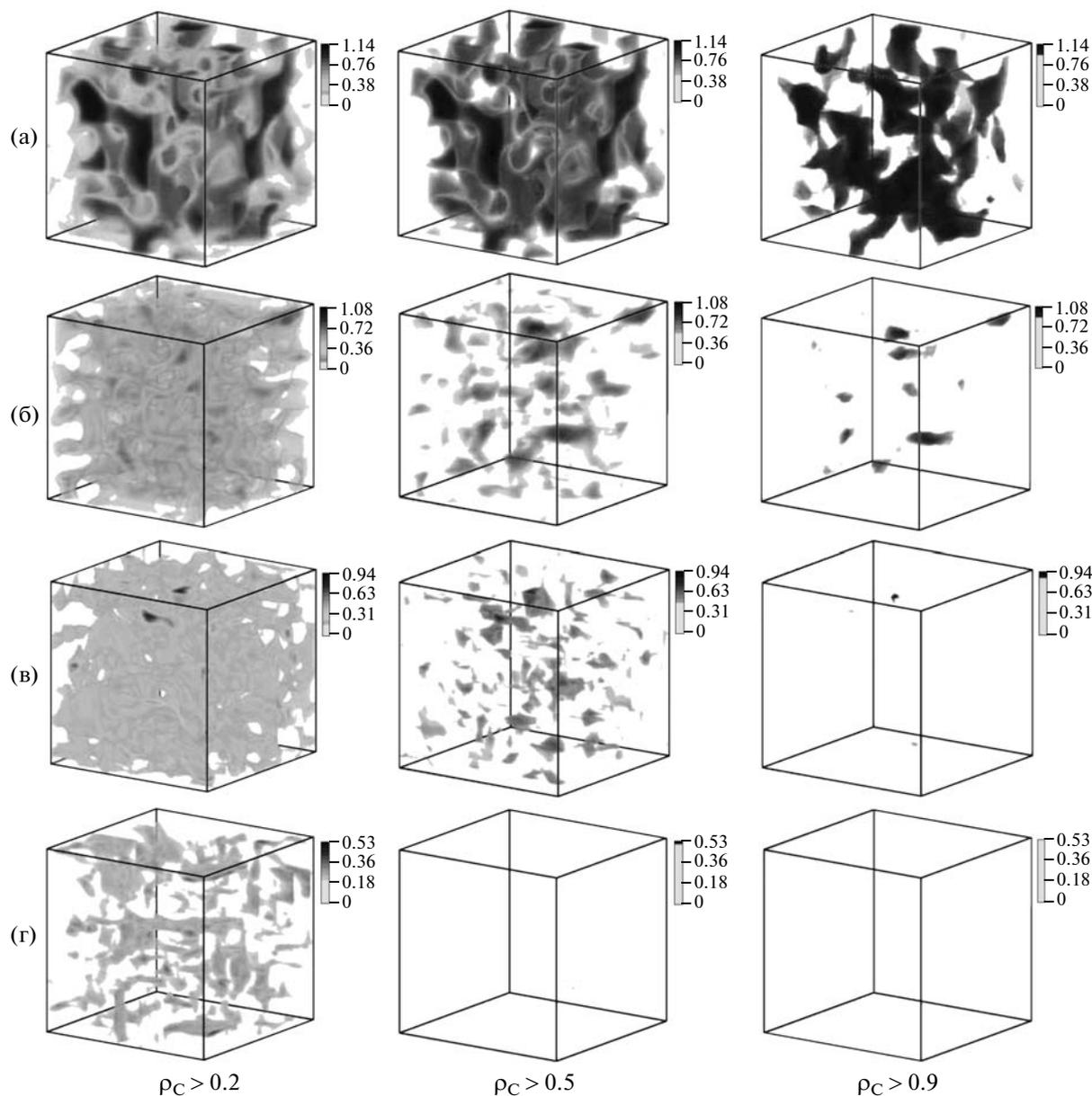


Рис. 9. Объемная визуализация водных каналов для САПЭЭК-60, $T = 298$ К, $\rho_c \geq 0.2$ (первый столбец), 0.5 (второй), 0.9 (третий) при содержании воды в мембране $w = 0.23$ (а), 0.13 (б), 0.09 (в) и 0.05 (г).

ниже, чем у рассматриваемого варианта САПЭЭК, так как на одну боковую сульфогруппу приходится в среднем два гидрофобных звена.

Объемная визуализация морфологии водных каналов при $\rho_c > 0.5$ на разных стадиях эволюций двух систем представлена на рис. 11. Там же приведены значения свободной энергии для контроля сходимости решения уравнений Ланжевена. Для САПЭЭК наблюдается быстрая сходимость свободной энергии, поэтому сформировавшаяся морфология практически не меняется. Однако для нафiona сходимость свободной энергии значительно хуже, что требует интегрирования дина-

мических уравнений методом мезоскопической динамики на больших временных интервалах. Если на начальных стадиях морфология нафiona близка к САПЭЭК-60, то при достижении сходимости по F структура мембраны претерпевает существенные изменения. Отметим, что в работе [36] авторы ограничились интервалом $t \leq 150$ мкс.

Анализ показывает, что водные каналы, формирующиеся в нафione, более широкие и прямолинейные (что подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями). В противоположность этому в мембране на основе САПЭЭК-60 они имеют сложную топологию с

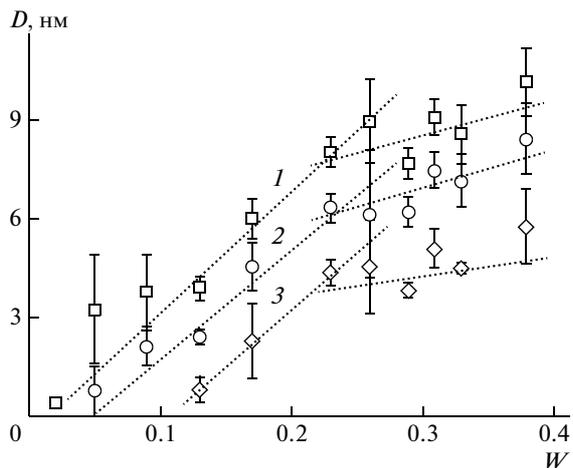


Рис. 10. Зависимость диаметра D водных каналов от содержания воды в мембране САПЭЭК-60, $T = 298$ К, диаметр каналов рассчитан для $\rho_C \geq 0.2$ (1), 0.5 (2) и 0.9 (3). Пунктирные линии – результат линейной аппроксимации.

многочисленными тупиковыми ответвлениями. Тем не менее, общая площадь сечения каналов в двух системах примерно одинакова. Данный результат, а также оценки порога перколяции водных каналов позволяют рассматривать САПЭЭК в качестве перспективного материала для производства протонпроводящих мембран. Однако влияние особенностей распределения сульфогрупп вдоль цепи полимера требует отдельного изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые выполнено теоретическое исследование морфологии мембран на основе сульфированных ароматических полиэфирэфиркетонов. Основные расчеты были сделаны в рамках метода мезоскопической динамики, что позволило наблюдать сложную водно-по-

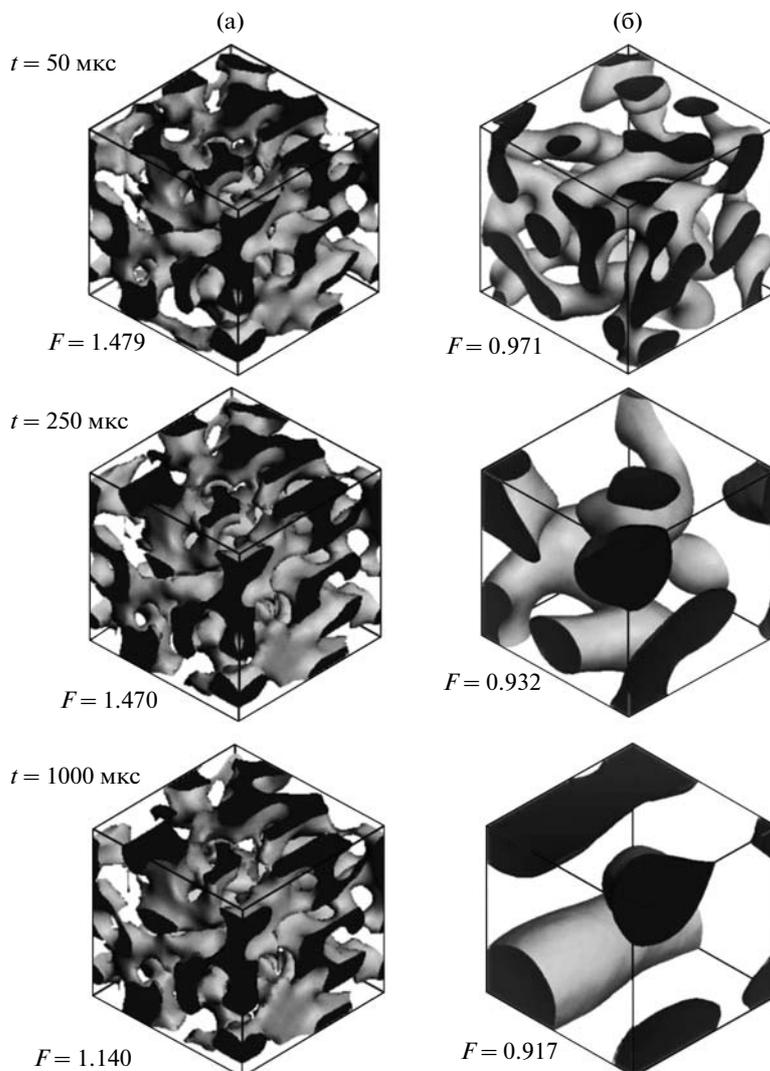


Рис. 11. Сравнение морфологии водных каналов ($\rho_C \geq 0.5$, $T = 298$ К) и значений свободной энергии $F(R/TV)$ мембран САПЭЭК-60 и нафiona 1100, полученные на различных стадиях эволюции систем t . $T = 298$ К.

лимерную систему на нанометровом масштабе и временном интервале порядка 10^3 мкс.

Для изучения влияния степени сульфирования на структуру мембраны при различном содержании воды были рассмотрены три композиции полярных и неполярных звеньев. Показано, что для формирования оптимальной сетки водных каналов требуются высокие степени сульфирования полимерной матрицы (50–70%). В этом случае формируется связанная сетка каналов, пронизывающая мембрану уже при очень малом содержании воды (0.05–0.09), когда на одну сульфогруппу приходится примерно одна молекула воды.

Полученное низкое значение порога перколяции объясняется особенностями химического строения САПЭЭК-60, в котором происходит фазовая сегрегация полярных и неполярных звеньев даже при полном отсутствии воды в материале. На основе данного факта можно предположить, что главная причина, отвечающая за перколяцию водной фазы в иономерах, состоит в перколяции полярной фазы. Поскольку “затравки” каналов имеются уже в сухом полимере, вода быстро формирует связанную сеть, распространяясь вдоль центров каналов, образуемых ионными группами.

Зависимость диаметра сечения водных каналов от содержания воды в системе в целом неплохо описывает основные режимы работы протонпроводящей мембраны. В частности, эта зависимость (по насыщающему плато) позволяет определить, при каком содержании воды мембрана будет работать стабильно и когда в ней будет происходить падение протонной проводимости.

Аналогичное моделирование было выполнено для случая хорошо изученной мембраны нафион 1100 [36]. Хотя морфология гидрофильных каналов систем САПЭЭК и нафион сильно различается, площади их поперечного сечения близки. Полученные результаты позволяют рассматривать САПЭЭК как возможную альтернативу нафиона при разработке протонпроводящих мембран топливных элементов нового поколения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U. // Fuel Cells. 2001. V. 1. № 1. P. 5.
2. Winter M., Brodd R.J. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4245.
3. Wilson M.S., Gottesfeld S. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 1. P. 28.
4. Wilson M.S., Gottesfeld S. // J. Appl. Electrochem. 1992. V. 22. № 1. P. 1.
5. Morris D.D., Sun X.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 8. P. 1445.
6. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4535.
7. Chengji Z., Haidan L., Ke S., Xianfeng L., Hongzhe N., Zhe W., Hui N. // J. Power Sources. 2006. V. 162. № 2. P. 1003.
8. Xing P., Robertson G.P., Guiver M.D., Mikhailenko S.D., Wang K., Kaliaguine S. // J. Membr. Sci. 2004. V. 229. № 1–2. P. 95.
9. Han-Lang W., Chen-Chi M.M., Chia-Hsun L., Chih-Yuan C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2006. V. 44. № 21. P. 3128.
10. Han-Lang W., Chen-Chi M.M., Chia-Hsun L., Tzong-Ming L., Chih-Yuan C., Chin-Lung C., Chen W. // J. Membr. Sci. 2006. V. 280. № 1–2. P. 501.
11. Han-Lang W., Chen-Chi M.M., Ma H.C., Kuan C.H., Wang C.Y., Chen C.L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2006. V. 44. № 3. P. 565.
12. Lakshmi V.V., Choudhary V., Varma I.K. // Macromol. Symp. 2004. V. 210. № 1. P. 21.
13. Agmon N. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 244. № 5–6. P. 456.
14. Markovitch O., Agmon N. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 12. P. 2253.
15. Hsu W.Y., Barley J.R., Meakin P. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 1. P. 198.
16. Mauritz K.A., Hora C.J., Hopfinger A.J. // Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1978. V. 19. P. 324.
17. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci. A. 1981. V. 19. № 7. P. 1687.
18. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 136.
19. Yeager H.L., Steck A.J. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 10. P. 1880.
20. Yeo S.C., Eisenberg A. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 21. № 4. P. 875.
21. Kreuer K.D. // J. Membr. Sci. 2001. V. 185. № 1. P. 29.
22. Rubatat L., Rollet A., Gebel G., Diat O. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 10. P. 4050.
23. Elliott J.A., Hanna S., Elliott A.M.S., Cooley G.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 20. P. 4855.
24. Vishnyakov A., Neimark A.V. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 18. P. 4471.
25. Jang S.S., Molinero V., Cagin T., Goddard W.A. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 10. P. 3149.
26. Jang S.S., Molinero V., Cagin T., Goddard W.A. // Solid State Ionics. 2004. V. 175. № 1–4. P. 805.
27. Jang S.S., Blanco M., Goddard W.A., Caldwell G., Ross R.B. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 14. P. 5331.
28. Petersen M.K., Wang F., Blake N.P., Metiu H., Voth G.A. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 9. P. 3727.
29. Paddison S.J., Zawodzinski T.A. // Solid State Ionics. 1998. V. 113. № 1. P. 333.
30. Paddison S.J., Pratt L.R., Zawodzinski T.A. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 1999. V. 2. № 1. P. 183.
31. Paddison S.J. // J. New Mater. Electrochem. Syst. 2001. V. 4. № 1. P. 197.
32. Mologin D.A., Khalatur P.G., Kholhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2002. V. 11. № 5. P. 587.

33. *Khalatur P.G., Talitskikh S.K., Khokhlov A.R.* // *Macromol. Theory Simul.* 2002. V. 11. № 5. P. 566.
34. *Yamamoto S., Hyodo S.A.* // *Polym. J.* 2003. V. 35. № 6. P. 519.
35. *Fraaije J.G.E.M., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Postma M., Evers O.A., Hoffman C., Altevogt P., Goldbeck-Wood G.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. № 10. P. 4260.
36. *Wescott J.T., Qia Y., Subramanian L., Capehart T.W.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. № 13. P. 134702.
37. *Maurits N.M., van Vlimmeren B.A.C., Fraaije J.G.E.M.* // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 56. № 1. P. 816.
38. *Maurits N.M., Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A., van Vlimmeren B.A.C., Fraaije J.G.E.M.* // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. № 21. P. 9150.
39. *Zvelindovsky A.V., Sevink G.J.A., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Fraaije J.G.E.M.* // *Phys. Rev. E.* 1998. V. 57. № 5. P. 4879.
40. *Kreuger J.J., Simon P.P., Ploehn H.J.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 14. P. 5630.
41. *Doi M., Edwards S.F.* *The Theory of Polymer Dynamics.* Oxford: Oxford Sci. Publ., 1986.
42. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Статистическая физика.* М.: Наука, 1964.
43. *Chandler D.* *Introduction to Modern Statistical Mechanics.* Oxford: Oxford Univ. Press, 1987.
44. *Press W.H., Flannery B.P., Teukolky S.A., Vetterling W.T.* *Numerical Recipes.* Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1987.
45. *Jin X., Bishop T.M., Ellis S.T.* // *Brit. Polym. J.* 1985. V. 17. № 1. P. 4.
46. *Bicerano J.* *Prediction of Polymer Properties.* New York: Marcel Dekker, 2002.
47. *Roovers J., Cooney J.D., Toporowski P.M.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 6. P. 1611.
48. *Herrmann-Schönherr O., Schneller A., Seifert A.M., Soliman M., Wendorff J.H.* // *Makromol. Chem.* 1992. B. 193. № 8. S. 1955.
49. *Hildebrand J.H., Scott R.L.* *The Solubility of Non-Electrolytes.* New York: Reinhold, 1949.
50. *Flory P.J.* // *Discuss. Faraday Soc.* 1970. V. 49. P. 7.
51. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* *Компьютерное материаловедение полимеров.* М.: Научный мир, 1999.
52. *Sun H.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 3. P. 701.
53. *Komarov P.V., Yu-Tsung C., Shih-Ming C., Khalatur P.G., Reineker P.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 22. P. 8104.
54. *Chun Y.S., Kwon H.S., Kim W.N., Yoon H.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 78. № 14. P. 2488.
55. *van Krevelen D.W.* *Computational Modeling of Polymers* / Ed. by J. Bicerano. New York: Marcel Dekker, 1992.
56. *Feders R.F.* // *Polym. Eng Sci.* 1974. V. 14. № 2. P. 147.
57. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 2003.
58. *Futerko P., Hsing I.-M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. № 10. P. 2049.
59. *Eichinger B.E., Rigby D.R., Muir M.H.* // *Comput. Polym. Sci.* 1995. V. 5. № 1. P. 147.
60. *Spohr E., Commer P., Kornyshev A.A.* // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 41. P. 10560.
61. *Verbrugge M.W., Schneider E.W., Conell R.S., Hill R.F.* // *J. Electrochem. Soc.* 1992. V. 139. № 12. P. 3421.
62. *Consiglio R., Backer D.R., Paul G., Stanley H.E.* // *Physica A.* 2003. V. 319. № 1. P. 49.

УДК 541.64:543.422.25

СТРОЕНИЕ УЧАСТКОВ ЦЕПИ И СПЕКТРЫ ЯМР ^1H ПОЛИХЛОРОПРЕНА

© 2010 г. Н. Махиянов*, А. С. Хачатуров

*Открытое акционерное общество “Нижнекамскнефтехим”
423574 Нижнекамск

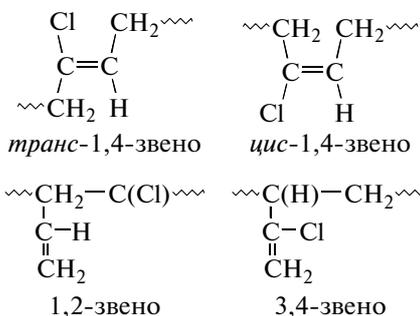
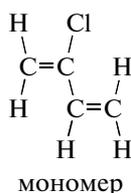
Поступила в редакцию 22.12.2008 г.
Принята в печать 11.03.2009 г.

Изучены протонные спектры ЯМР полихлоропренов при рабочей частоте 500 и 600 МГц. Проведена классификация спиновых систем протонов для мономерных звеньев различной конфигурации (1,2-, 3,4-, *цис*- и *транс*-изомеров 1,4-звена), а также для диадных и триадных сочетаний 1,4-звеньев. Высокая рабочая частота, техника двойного резонанса и расчет химических сдвигов по эмпирическим инкрементам позволили уточнить отнесение сигналов ЯМР ^1H .

ВВЕДЕНИЕ

Полихлоропрен (ПХП) как галогензамещенный полибутадиен по ряду своих свойств (в первую очередь, повышенной стойкости к агрессивным воздействиям) выделяется из диеновых полимеров [1]. Поэтому закономерен интерес к структурным исследованиям ПХП различными методами, в том числе спектроскопией ИК и КР [2–5], ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H [6–12], ^{13}C [13–15] и ЯКР [16, 17].

Макромолекулы ПХП могут состоять из мономерных звеньев в конфигурациях 1,4 (*цис* и *транс*), 1,2 и 3,4:



В цепях этого полимера возможны различные варианты не только состыковки звеньев указанного типа, но и диадных сочетаний 1,4-звеньев “голова-голова” (4,1–1,4), “голова-хвост” (4,1–4,1) и “хвост-хвост” (1,4–4,1). Также хорошо из-

вестно [1], что часть 1,2-звеньев способна изомеризоваться. Аналогичное явление описано и для 3,4-звеньев [13]. Для растворов ПХП в хлорсодержащих растворителях нельзя исключать возможность изомеризации в результате миграции атомов водорода и хлора, как это наблюдалось для некоторых хлорзамещенных аналогов полибутадиена [18]. Следовало бы ожидать, что такое многообразие возможных структурных сочетаний существенно усложнит вид спектров ЯМР. Анализ литературных данных [6–12] позволяет говорить о недостаточной убедительности отнесений в спектрах протонного магнитного резонанса ПХП. Отчасти это можно оправдать особенностями полимеризации хлоропрена: она всегда протекает так, что практически невозможно получить растворимый образец с повышенным содержанием *цис*-1,4-, 1,2- и 3,4-звеньев. В литературе описывается всего лишь один случай спектроскопического исследования ПХП с преимущественным содержанием *цис*-1,4-звеньев [6]. В указанной работе изучены спектры ЯМР ^1H (100 МГц) полимера, полученного ранее Aufdermarsh и Pariser [19]. Исследованный Ferguson образец нельзя рассматривать как полимеризат хлорбутадиена-1,3, он был получен хлорированием промежуточного продукта.

Необходимость анализа спектров ЯМР ^1H полихлоропрена диктуется также и недостаточной в данном случае эффективностью магнитного резонанса на ядрах ^{13}C . Высокая чувствительность углеродной спектроскопии к вариантам состыковки мономерных звеньев различной конфигурации оборачивается тем, что каждый из сигналов в спектре ЯМР ^{13}C “рассыпается” на множество линий с близкими значениями хим.сдвигов. Это существенно ограничивает возможности углеродной спектроскопии при количественной характе-

E-mail: nail-nk@rambler.ru (Махиянов Наиль).

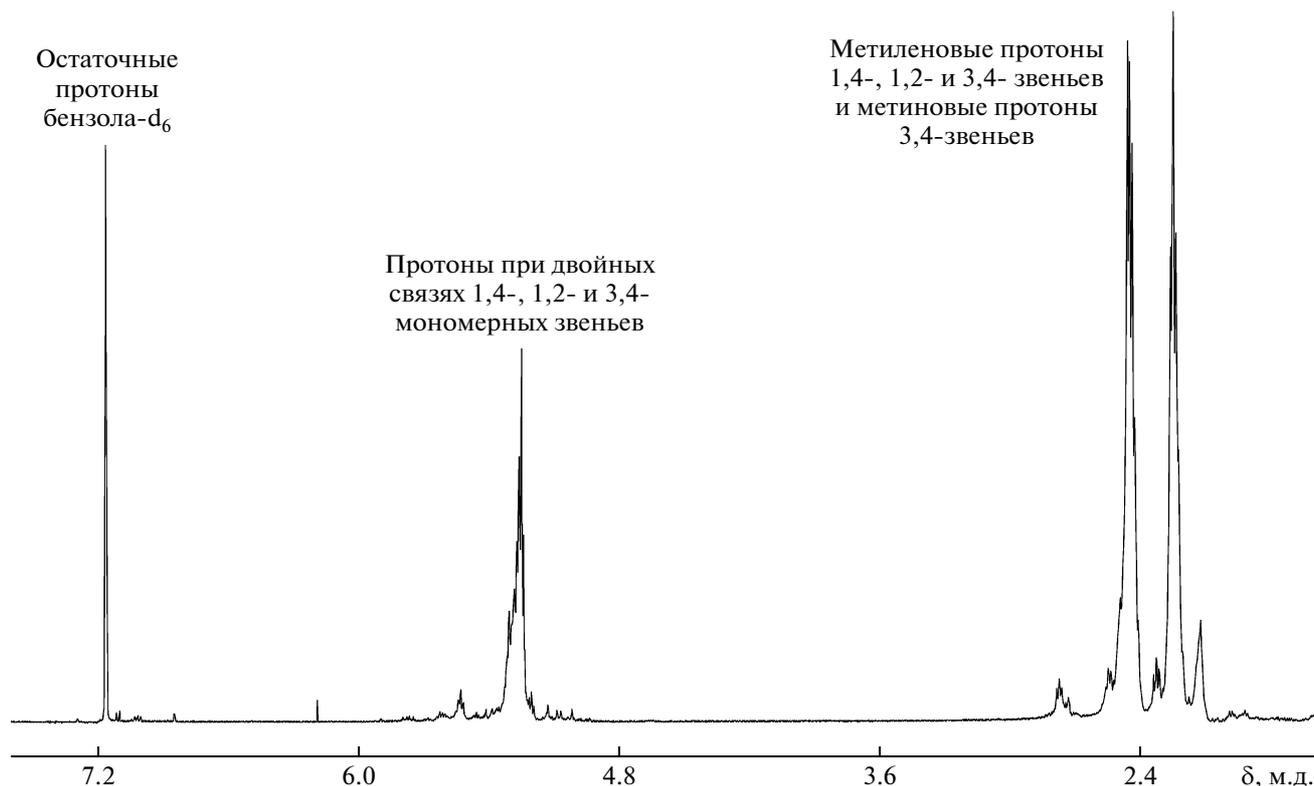


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H (600 МГц, бензол- d_6 , $\delta = 7.16$) ПХП марки Ваурген-112.

ристике макромолекул ПХП. Также можно указать на расхождение отнесений некоторых сигналов ЯМР ^{13}C полихлоропрена, например, в работах Pham и Petiaud [11] и Coleman с сотрудниками. [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе изучали образцы ПХП Ваурген-112, Aldrich-20.539-7 и Neoprene-WRT. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометрах "Bruker AM-500" и "Bruker Avance-600" с напряженностью постоянного магнитного поля 11.75 и 14.1 Тл соответственно. Исследуемые образцы представляли собой растворы ПХП в дейтерированных растворителях (толуоле- d_8 , дихлорметане- d_2 , бензоле- d_6 и хлороформе- d) с концентрацией ~ 0.5 мас. %. Значения хим. сдвигов измеряли относительно положения сигналов остаточных протонов и углеродов ^{13}C используемых растворителей. Съемку спектров проводили согласно общепринятым требованиям к количественным измерениям с помощью спектроскопии ЯМР [20].

Структурная характеристика с использованием отнесений, проведенных для протонных [6–12] и углеродных [13–15] спектров ЯМР, подтвердила указанный фирмами-производителями изо-

мерный состав изученных образцов ПХП: преобладают (на уровне 90 мол. %) *транс*-1,4-звенья; *цис*-1,4-звеньев на порядок меньше (8%). Содержание как 1,2-, так и 3,4-звеньев не превышает 1–2%. Что касается возможности появления в составе изученных образцов ПХП изомеризованных 1,2-звеньев, то данные резонансов на ядрах ^{13}C и ^1H оказались противоречивы. Для всех трех образцов в спектрах углеродного ЯМР наблюдаются линии, отнесенные в литературе [11, 13–15] к изомеризованным 1,2-звеньям. В то же время ЯМР ^1H не обнаружил сигналы в области 4.0 м.д., соответствующие, согласно работам [10, 11], резонансу метиленовых протонов изомеризованных 1,2-звеньев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Протонный спектр ЯМР полихлоропрена (рис. 1) в целом похож на спектры большинства полидиенов [21]. В нем выделяются две характерные группы линий: сигналы протонов при двойных связях (участок спектра 6.0–5.0 м.д.) и сигналы предельных протонов основной цепи макромолекулы (2.9–1.8 м.д.). Однако изучение картины магнитного резонанса отдельных групп протонов ПХП выявило существенные отличия от спектров протонов аналогичных групп полибутадиенов и полиизопренов.

Таблица 1. Константы ССВ протонов при двойной связи в 1,2-звеньях ПХП, измеренные по спектрам ЯМР ^1H при рабочей частоте 500 и 600 МГц

$^3J_{\text{цис}}$, Гц	$^3J_{\text{транс}}$, Гц	Растворитель
10.9	17.0	Толуол- d_8
10.6	16.8	Дихлорметан- d_2
10.8	16.5	Бензол- d_6
10.7*	16.7*	
10.6	16.6	Хлороформ- d
10.9*	16.9*	

* 600 МГц.

Прежде всего определим типы спиновых систем для протонов различных групп в ПХП. Спин-спиновые взаимодействия (ССВ) соседних по цепи протонов уширяют линии и усложняют спектр ЯМР ^1H полимера. В итоге соответствующий участок спектра выглядит как сложный набор перекрывающихся линий. Следовательно, для корректного отнесения сигналов требуется предварительный анализ ССВ. При этом обращают на себя внимание следующие обстоятельства.

Для ССВ через три и более связей можно выделить конформационно-зависимые константы и константы ССВ, не зависящие от параметров внутреннего вращения вокруг связей С–С. Например, в качестве последних можно указать величины $^3J(\sim\text{CH}=\text{CH}\sim)$ в 1,4-звеньях и $^3J(\sim\text{CH}=\text{CH}_2)$ в 1,2-звеньях.

Существенное влияние на вид спектра ЯМР оказывают значения энергетических барьеров внутреннего вращения вокруг связей С–С. По данным Капауа с сотрудниками [22], полученным с помощью квазиупругого нейтронного рассеяния, энергия активации для таких движений в *транс*-1,4-ПХП не превышает 11 кДж/моль. Это соответствует настолько быстрому (по шкале времен ЯМР) вращению вокруг связей С–С, что константы ССВ для участков цепи, содержащих эти связи, статистически усреднены по различным конформерам вращения. Наблюдаться будет спектр конформера с симметричным “набором” ССВ [23]. Например, таковыми в 1,4-звеньях для вращения вокруг связей $\approx\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2\sim$, $\approx\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2\sim$ являются *транс*- и *цис*-конформеры, а для вращения вокруг связи $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$ – *транс*-конформер.

Дальними (через четыре и более связей) ССВ с константами порядка 1 Гц можно пренебречь, так как ширина отдельных линий в спектрах достигает 2–3 Гц.

Исходя из этих соображений, сигналы протонов при двойных связях следует рассматривать как спектры А-части спиновой системы типа АК₂

для случая 1,4-звеньев, АВС-части системы типа АВСК₂ – для 1,2-звеньев и АВ-части системы типа АВК₂М – для 3,4-звеньев. Если наблюдаются спектры конформеров с “симметричным” набором ССВ, то для каждого из пары метиленовых протонов, взаимодействующих с близкими протонами при двойных связях, это означает равенство констант ССВ. Таким образом, для протонов в этих метиленовых парах выполняется условие магнитной эквивалентности. Что касается самих протонов при двойных связях, то их, с учетом дальних взаимодействий, можно считать магнитно-неэквивалентными. Кроме того, очевидно, что константы ССВ между этими протонами пренебрежимо малы из-за отдаленности их друг от друга. Например, в случае 1,4-звеньев речь идет о ССВ через пять связей в диадных сочетаниях 1,4–4,1, шесть связей – в сочетаниях 4,1–4,1 и семь связей – в сочетаниях 4,1–1,4. Эти соображения справедливы и в отношении мономерных звеньев в конфигурациях 1,2 и 3,4. Итак, сигналы протонов при двойных связях можно рассматривать как спектры первого порядка.

Результаты предварительного анализа ССВ подтверждаются данными эксперимента. Рассмотрим спектры ЯМР протонов при двойных связях (рис. 2, 3). В слабопольной части этих спектров выделяются расположенные около 5.9 м.д. на рис. 2 и 5.8 м.д. на рис. 3 четыре линии одинаковой интенсивности. Ранее [10, 11] они были отнесены Pham и Petiaud олефиновому протону 1,2-звена. При этом четверка линий рассматривалась как дублет дублетов с большей и меньшей константами ССВ олефинового протона с винильными протонами в *транс*- и *цис*-положениях относительно двойной связи соответственно. Измеренные нами значения этих констант (табл. 1) близки к данным Pham и Petiaud (350 МГц, дейтерированные хлороформ и бензол): 10.8 Гц для *цис*- и 16.7 Гц для *транс*-взаимодействий. Результаты измерений практически не зависят от выбора растворителя и от температуры. Этого и следовало ожидать, поскольку здесь речь идет о ССВ, чувствительных к конфигурации мономерного звена, но не к конформации участка цепи макромолекулы. Также данные табл. 1 и значения констант ССВ олефинового протона с винильными (10.5 и 16.5 Гц), измеренные для молекулы хлоропрена Bothner-Vu и Harris [24] (60 МГц, ксилол), очень близки. На основании сказанного можно утверждать, что олефиновые фрагменты 1,2-звена ПХП и молекулы хлоропрена имеют одинаковое пространственное строение.

Независимость спектра олефинового протона 1,2-звена от выбора дейтерорастворителя оказалась исключением на фоне поведения сигналов других протонов при двойных связях. Эффект растворителя хорошо заметен, например, для

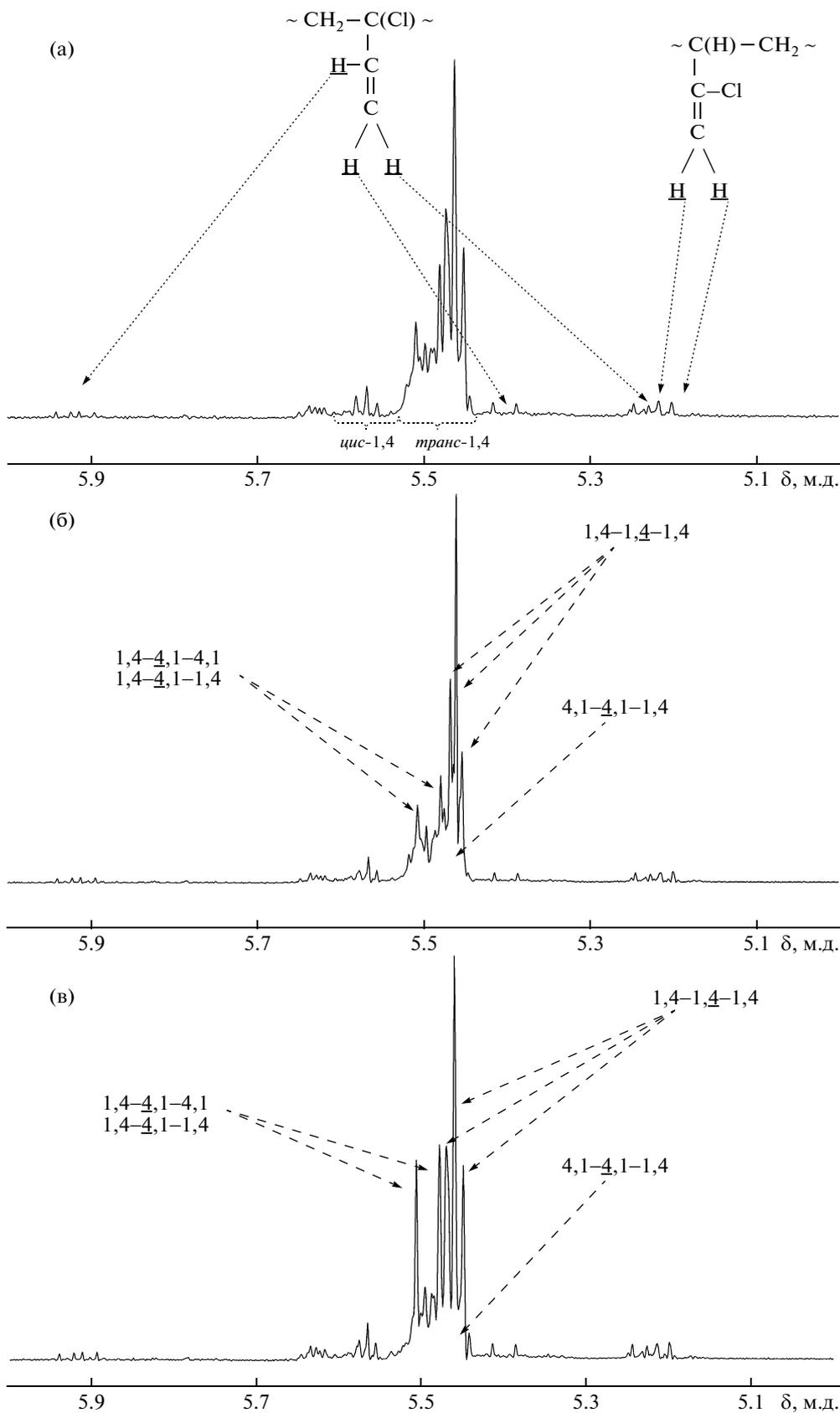


Рис. 2. Участок спектра ЯМР ^1H (600 МГц, хлороформ-d, $\delta = 7.27$) ПХП марки Ваурген-112 при обычной съемке (а) и развязке ССВ с метиленовыми протонами диадных сочетаний $1,4-1,4$ (б) и $1,4-4,1$ (в). Здесь и далее подчеркнуты резонирующие протоны и/или соответствующий участок мономерного звена.

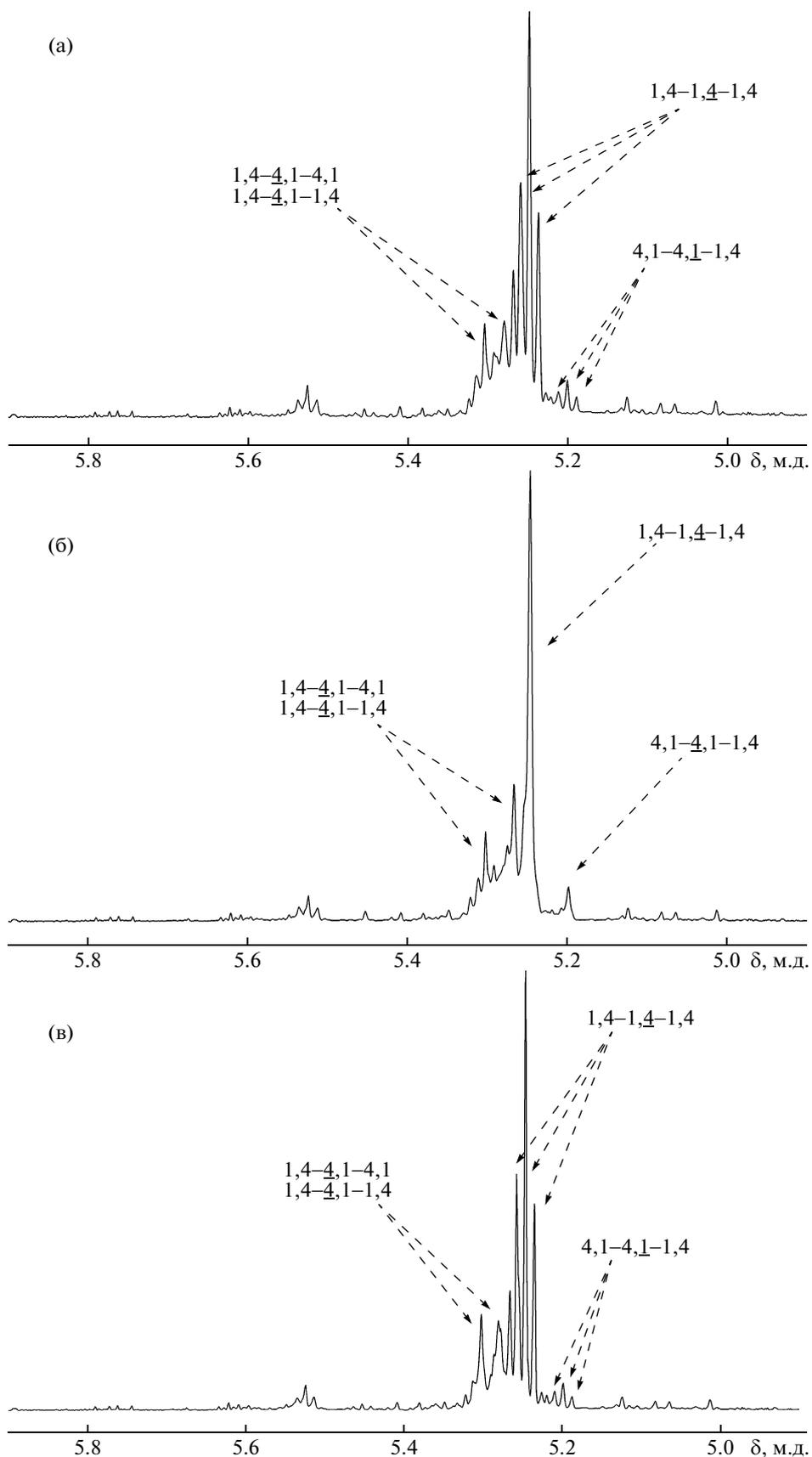


Рис. 3. Участок спектра ЯМР ^1H (600 МГц, бензол- d_6 , $\delta = 7.16$) ПХП марки Ваурген-112 при обычной съемке (а) и развязке ССВ с метиленовыми протонами в диадах 4,1-1,4 и 1,4-1,4 (б), 1,4-1,4 и 1,4-4,1 (в).

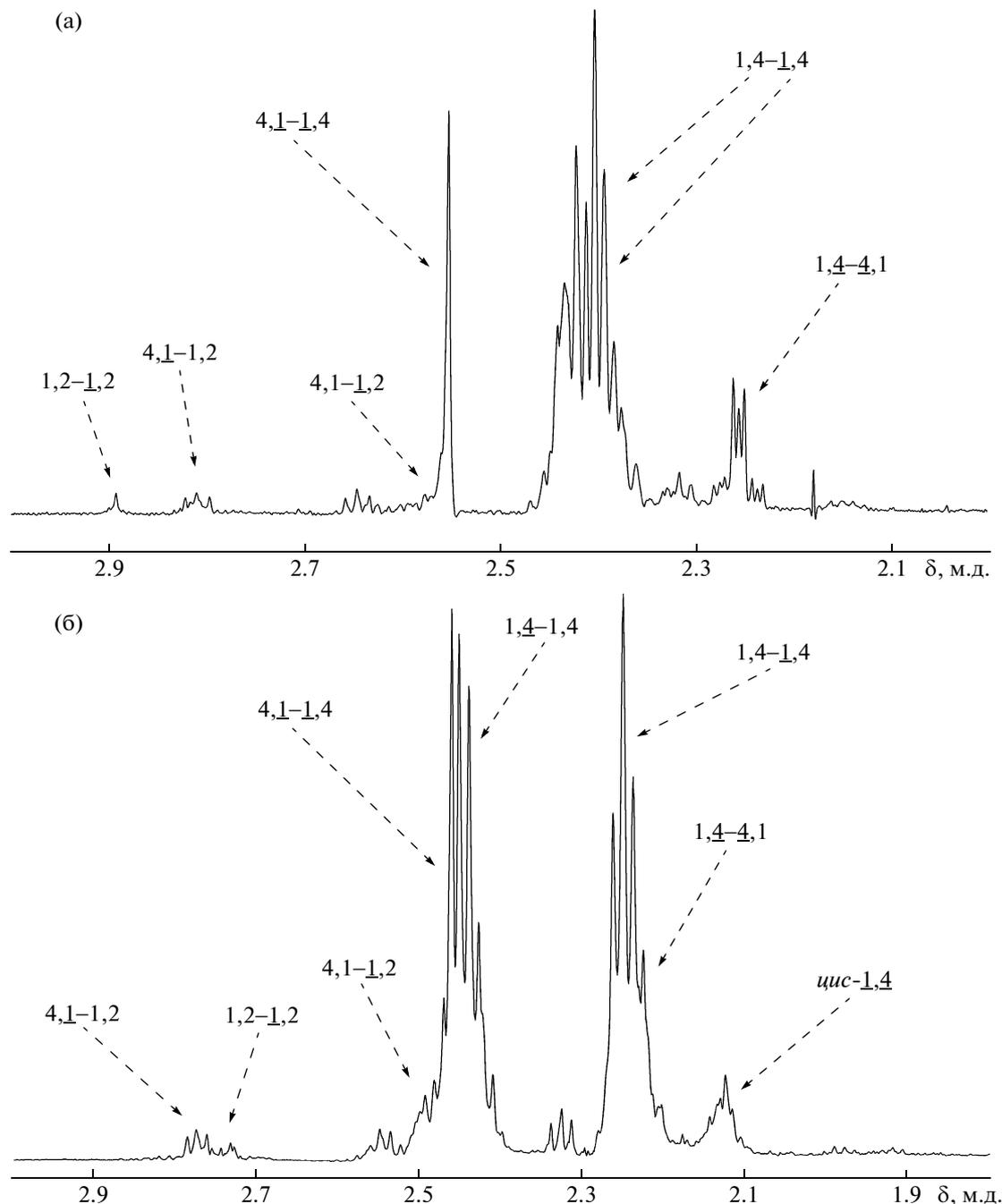


Рис. 4. Участки спектров ЯМР ^1H (600 МГц) растворов ПХП марки Ваурген-112 в дейтерохлороформе (а) и дейтеробензоле (б).

группы линий в сильнополюсной части спектров на рис. 2 и 3. Ранее в литературе [10, 11] эту группу рассматривали как результат наложения сигналов двух винильных протонов 3,4-звена и одного (в *цис*-положении относительно двойной связи) из винильных протонов 1,2-звена; в качестве доказательства приводили совпадение значений отнесенного винильному протону 1,2-звена расщепления в 10.8 Гц и *цис*-константы ССВ в спектре

олефиновых протонов 1,2-звеньев. Полагая такую аргументацию недостаточной для корректного отнесения сигналов на участках 5.30–5.15 м.д. на рис. 2 и 5.2–5.0 м.д. на рис. 3, укажем на следующие факты.

Одно из расщеплений (“левое” на рис. 2 и “внутреннее” – на рис. 3) не зависит от рабочей частоты, в то время как другое пропорционально ее величине: так, разница частот линий в нем для

растворов в дейтеробензоле составляет ~35, 57 и 64 Гц при рабочей частоте спектрометра 350, 500 и 600 МГц соответственно. Нелинейный характер этой зависимости объясняется влиянием концентрации раствора и(или) температуры.

В спектрах, полученных с использованием ароматических растворителей, “внутреннее” расщепление по порядку величины соответствует константам ССВ протонов при двойной связи. В то же время разница частот линий “внешнего” дублета (35 Гц и более) слишком велика для скалярных протон-протонных взаимодействий в спектрах первого порядка.

По-разному ведут себя рассматриваемые расщепления и при смене дейтерорастворителя. Одно из них слабо зависит от выбора растворителя (10.6–10.9 Гц), тогда как расстояние между линиями другого расщепления резко увеличивается при переходе к ароматическому растворителю: в дейтерохлороформе эта величина составляет 18.6 и 30.0 Гц, а в дейтеробензоле — уже 35.0 и 57.0 Гц при рабочих частотах 350 и 500 МГц.

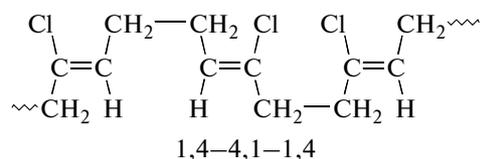
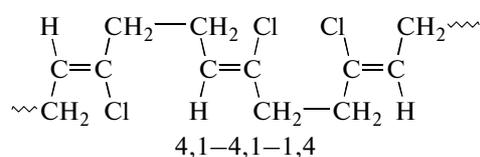
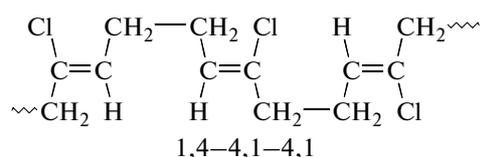
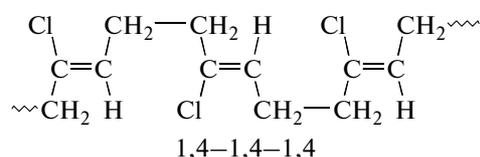
Приведенные факты в совокупности с результатами развязки ССВ с олефиновым протоном 1,2-звена позволяют однозначно объяснить оба расщепления, наблюдаемые в сильнополюсной части спектра протонов при двойных связях. Одно из них (“левое” — на рис. 2 и “внутреннее” — на рис. 3) отвечает ССВ винильного (в *цис*-положении) и олефинового протонов 1,2-звена. Другое расщепление обусловлено разницей в экранировании винильных протонов 3,4-звена в *цис*- и *транс*-положениях относительно атома хлора. При этом возникает вопрос о степени их экранирования. Для окончательного отнесения сигналов можно использовать данные работы [24] для молекулы хлоропрена: там винильный протон в *транс*-положении к атому хлора имеет больший на 0.1 м.д. хим. сдвиг по сравнению с винильным протоном в *цис*-положении. В полученных нами спектрах (500 и 600 МГц, дейтеробензол) наблюдается такая же разница хим. сдвигов винильных протонов 3,4-звена в *цис*- и *транс*-положениях относительно атома хлора.

Ранее [10, 11] предполагалось, что сигнал винильного протона 1,2-звена в *транс*-положении относительно олефинового протона находится в более слабом поле и скрыт под мощным сигналом олефиновых протонов *транс*-1,4-звеньев. Это подтвердилось в полученных нами спектрах при рабочей частоте 500 МГц и выше для образцов ПХП, растворенных в дейтерохлороформе (рис. 2). Дублет при 5.4 м.д. коррелирует с другими сигналами протонов при двойной связи 1,2-звена по интенсивности, величине расщепления и поведением при спиновой развязке.

Резонанс протонов при двойных связях 1,4-звеньев выделяется значительной (по сравнению с 1,4-полибутадиенами и 1,4-полиизопренами)

разностью хим. сдвигов протонов в *цис*- и *транс*-конфигурациях и асимметричностью сигналов. В полученных нами спектрах разница хим. сдвигов протонов в *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньях составляет 0.28, 0.24 и 0.10 м.д. для образцов, растворенных в дейтерированных бензоле, толуоле и хлороформе соответственно. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными. Так, Okada и Ikushige [9] для растворов в ароматических растворителях указали значение хим. сдвига порядка 0.25–0.30 м.д. Для хлорзамещенного этилена (раствор в дейтерохлороформе) сообщалось [25] значение 0.10–0.16 м.д. Очевидно, усиление разницы в экранировании олефиновых протонов мономерных *транс*- и *цис*-1,4-звеньев обусловлено значительным диамагнитным эффектом используемых ароматических растворителей.

Асимметрия сигналов олефиновых протонов 1,4-звеньев ПХП хорошо заметна уже при рабочей частоте 100 МГц; ранее [12] она объяснялась как результат наложения триплетов с различающимися хим. сдвигами и интенсивностями. Сами триплеты при этом обусловлены ССВ олефиновых протонов с соседними парами метиленовых протонов в участках цепи, представляющих собой различные триадные сочетания 1,4-звеньев. Рассматривая варианты триадных сочетаний *транс*-1,4-звеньев в цепи ПХП, нетрудно убедиться, что таковых может быть всего четыре:



Триады, в которых слева и справа к 1,4-звену примыкают 1,2- и 3,4-звенья, ввиду минорного (1–2%) содержания последних будем считать маловероятными. Очевидно, что определяющее влияние на хим. сдвиги олефиновых протонов центральных звеньев в триадах оказывают соседние по цепи двойные связи и атомы хлора. Во всех

четырёх вариантах триадных сочетаний положение соседних двойных связей относительно олефинового протона центрального звена не меняется. Следовательно, разность хим. сдвигов олефиновых протонов центральных звеньев в различных триадах обусловлена отличиями в количестве и типе химических связей, последовательностью которых индуктивно передается дезэкранирующий эффект атомов хлора соседних звеньев. При этом наибольшее влияние атомов хлора на хим. сдвиг должен испытывать олефиновый протон центрального мономерного звена в сочетании $4,1-4,1-1,4$ (в сумме одиннадцать связей до атомов хлора соседних звеньев), а наименьшее – олефиновый протон в триаде $1,4-4,1-4,1$ (тринадцать связей):

$$\delta(4,1-4,1-1,4) > \delta(1,4-1,4-1,4) > \delta(1,4-4,1-1,4) > \delta(1,4-4,1-4,1) \quad (1)$$

В спектре метиленовых протонов на рис. 4а хорошо разделены сигналы для диадных сочетаний $4,1-1,4$, $1,4-1,4$ и $1,4-4,1$. Видно, что содержание инверсных сочетаний $4,1-1,4$ и $1,4-4,1$ на порядок ниже по сравнению с количеством диад $1,4-1,4$. Следовательно, сигналы олефиновых протонов центрального *транс*- $1,4$ -звена в триадных сочетаниях должны иметь наибольшую интенсивность в случае триады $1,4-1,4-1,4$ и наименьшую – для сочетания $4,1-1,4-4,1$, т.е. выполняется последовательность

$$I(1,4-1,4-1,4) > I(1,4-4,1-4,1) > I(4,1-4,1-1,4) > I(1,4-4,1-1,4) \quad (2)$$

Для упрощения спектров и проверки соотношений (1) и (2) были проведены опыты по развязке ССВ олефиновых и метиленовых протонов. Некоторые из полученных спектров показаны на рис. 2б, 2в и рис. 3б, 3в. Для образцов ПХП, растворенных в дейтерированном хлороформе (рис. 4а) и бензоле (рис. 4б), спектры метиленовых протонов заметно различаются. Это позволяет варьировать эффект двойного резонанса. Например, для образца, растворенного в дейтеро-хлороформе, возможно подавление ССВ с четверками метиленовых протонов каждого из всех трех диадных сочетаний. В случае образца ПХП, растворенного в дейтеробензоле, варианты спиновой развязки будут выглядеть по-другому: подавляется ССВ с метиленовыми протонами либо диад $4,1-1,4$ и $1,4-1,4$, либо сочетаний $1,4-1,4$ и $1,4-4,1$.

Развязка ССВ с четверкой метиленовых протонов в диадных сочетаниях $1,4-1,4$ приводит к сужению интенсивного триплета в спектре олефиновых протонов *транс*- $1,4$ -звеньев, в то время как другие сигналы изменяются незначительно

(рис. 2б). Такой результат закономерен, если интенсивный триплет отнести олефиновому протону центрального звена триады $1,4-1,4-1,4$. В меньшей, но достаточно ощутимой мере следовало бы ожидать эффект развязки ССВ с метиленовыми протонами диады $1,4-1,4$ для сигнала олефинового протона сочетания $4,1-4,1-1,4$. Судя по виду спектра на рис. 2б, хим. сдвиги олефиновых протонов центральных звеньев в триадах $1,4-1,4-1,4$ и $4,1-4,1-1,4$ различаются незначительно. В триадах $1,4-4,1-1,4$ и $1,4-4,1-4,1$ дальние (аллильные и гомоаллильные) ССВ олефиновых протонов с четверкой метиленовых протонов диады $1,4-1,4$ недостаточны, чтобы проявиться при спиновой развязке. Предварительные отнесения сигналов на рис. 2б подтверждаются при развязке ССВ с четверкой метиленовых протонов в инверсных диадных сочетаниях. Так, при подавлении взаимодействия с метиленовыми протонами диады $1,4-4,1$ интенсивный триплет остается без изменений, в то время как группы линий, отнесенные триадам $1,4-4,1-4,1$ и $1,4-4,1-1,4$, коллапсируют (рис. 2в); развязка ССВ с метиленовыми протонами диад $4,1-1,4$ заметных изменений в спектре олефиновых протонов не вызывает.

Обе сильнополюсные группы линий в спектре раствора ПХП в дейтеробензоле (рис. 3а) коллапсируют при развязке ССВ с метиленовыми протонами диад $1,4-1,4$ и $4,1-1,4$ (рис. 3б). Этот факт позволяет отнести самый интенсивный и наиболее сильнополюсный триплеты рассматриваемого участка спектра олефиновым протонам в триадах $1,4-1,4-1,4$ и $4,1-4,1-1,4$ соответственно. Обратная картина наблюдается на участке спектра 5.35–5.15 м.д. при двойном резонансе с облучением дополнительной частотой метиленовых протонов диадных сочетаний $1,4-1,4$ и $1,4-4,1$: триплеты в сильном поле остаются без изменений, в то время как слабополюсные сигналы (отнесенные триадам $1,4-4,1-4,1$ и $1,4-4,1-1,4$) коллапсируют (рис. 3в).

Из результатов развязки ССВ олефиновых протонов с метиленовыми следует, что степень экранирования олефиновых протонов в триадных сочетаниях *транс*- $1,4$ -звеньев существенно зависит от растворителя. Так, в случае дейтеро-хлороформа

$$\delta(4,1-4,1-1,4), \delta(1,4-4,1-4,1) > \delta(1,4-1,4-1,4), \delta(1,4-4,1-1,4), \quad (3)$$

а для образцов ПХП, растворенных в дейтеробензоле

$$\delta(1,4-4,1-4,1) > \delta(1,4-1,4-1,4) > \delta(1,4-4,1-1,4) > \delta(4,1-4,1-1,4), \quad (4)$$

для интегральных интенсивностей имеет место соотношение:

$$I(1,4-1,4-1,4) > \frac{I(1,4-4,1-4,1)}{I(1,4-4,1-1,4)} > I(4,1-4,1-1,4) \quad (5)$$

Таким образом, соотношения (1) и (2) противоречат данным эксперимента. Кроме этого, по спектрам на рис. 2 и 3 хорошо видно, что число групп линий на участке резонансов олефиновых протонов *транс*-1,4-звеньев превышает количество их возможных триадных сочетаний. Данные факты свидетельствуют о том, что в нашем случае для корректного соотнесения спектров индуктивный механизм явно недостаточен.

Спектры олефиновых протонов *цис*-1,4-звеньев (рис. 2, 3) также состоят из нескольких сигналов: одного интенсивного и ряда очень малых. Это является следствием статистического характера распределения мономерных звеньев различной конфигурации в цепях хлоропренового каучука и относительно низкого содержания *цис*-1,4-звеньев. Очевидно, к сигналам олефиновых протонов *цис*-1,4-протонов можно отнести все сказанное выше об анализе спектров олефиновых протонов *транс*-1,4-звеньев.

Участок спектра ЯМР ^1H полихлоропрена, содержащий сигналы метиленовых протонов, очень сложен (рис. 4). Он состоит из множества, в том числе перекрывающихся, групп линий. Вид спектра также сильно зависит от применяемого растворителя, концентрации раствора и/или температуры. Это касается не только сигналов метиленовых протонов *транс*-1,4-звеньев в диадных сочетаниях $4,1-1,4$, $1,4-1,4$ и $1,4-4,1$, но и групп линий меньшей интенсивности. В свою очередь сигналы для различных диадных сочетаний резко отличаются по своему виду: так, в случае диады $4,1-1,4$ это одиночная линия, а для сочетания $1,4-4,1$ – группа нескольких перекрывающихся линий (рис. 4а). Подавление ССВ с олефиновыми протонами воздействует на рассматриваемые сигналы метиленовых протонов по-разному: первый из них остается неизменным, в то время как другой испытывает коллапс.

Рассмотрим ССВ метиленовых протонов в диадных сочетаниях $4,1-1,4$ и $1,4-4,1$. На первый взгляд, метиленовые протоны диады $4,1-1,4$ можно представить как четырехспиновую систему типа $\text{KK}'\text{K}''\text{K}'''$, а четверку метиленовых протонов сочетания $1,4-4,1$ – как К-часть шестиспиновой системы $\text{AKK}'\text{K}''\text{K}'''\text{A}'$. Однако при равновзвешенности конформеров вращения вокруг связей CH_2-CH_2 вицинальные КССВ метиленовых протонов “выравниваются”. Это означает, что спиновая система типа $\text{KK}'\text{K}''\text{K}'''$ для четверок метиленовых протонов вырождается в системы K_4 и $\text{K}_2\text{K}_2'$ для диад $4,1-1,4$ и $1,4-4,1$. В первом

случае, пренебрегая дальними (через четыре и более связей) КССВ, следует ожидать сигнала в виде одиночной линии. На форму такого сигнала развязка ССВ с олефиновыми протонами практически не должна влиять. Это подтверждает эксперимент. Спектр метиленовых протонов в сочетании $1,4-4,1$ определяется двумя КССВ: $^3J(\text{AK}) = ^3J(\text{A}'\text{K}')$ и $^3J(\text{KK}')$. Первая из указанных констант отражает ССВ с ближним олефиновым протоном, поэтому соответствующая спиновая развязка эффективна.

Как и в случае олефиновых протонов, следует ожидать, что атомы хлора будут оказывать решающее влияние на хим. сдвиги пар метиленовых протонов в диадных сочетаниях $1,4$ -звеньев. Каждый из протонов метиленовых пар в диадах $4,1-1,4$ дезэкранирован со стороны ближнего атома хлора через три связи и со стороны дальнего – через четыре связи. В данном случае индуктивный механизм передачи влияния атомов хлора представляет собой последовательность семи связей. Для диад $1,4-1,4$ таких связей можно насчитать восемь, а для сочетаний $1,4-4,1$ – девять. Следовательно, для хим. сдвигов метиленовых протонов в диадных сочетаниях $1,4$ -звеньев можно записать соотношение

$$\delta(4,1-1,4) > \delta(1,4-1,4) > \delta(1,4-4,1), \quad (6)$$

которое особенно наглядно подтверждается спектрами ЯМР ^1H , снятыми в дейтерохлороформе (рис. 4а).

Попыток отнесения сигналов протонов в положениях 1 и 4 для диадных сочетаний $1,4-1,4$ в ранних работах не делалось. В последующем [12] было доказано с помощью развязки ССВ метиленовых протонов с олефиновыми, что сильнопольная часть группы линий протонов в диадах $1,4-1,4$ относится к протонам в положении 1, а слабопольная – к протонам в положении 4. На первый взгляд, это неожиданный вывод: в сочетании $1,4-1,4$ атом хлора и метиленовые пары протонов разделены тремя связями при нахождении последних в положении 1 и четырьмя связями – в положении 4. Однако результаты расчетов хим. сдвигов с помощью инкрементов Штрелова (табл. 2) дают соотношение $\delta(1,4-1,4) > \delta(1,4-1,4)$ с разницей в 0.1 м.д.

Сопоставление данных экспериментальных спектров (рис. 4) и расчетов по эмпирическим инкрементам (табл. 2) приводит к следующему соотношению для хим. сдвигов метиленовых протонов *транс*-1,4-звеньев:

$$\delta(4,1-1,4) > \delta(1,4-1,4) > \delta(1,4-4,1) > \delta(1,4-1,4) > \delta(1,4-4,1) \quad (7)$$

Значительный интерес представляет разница хим. сдвигов метиленовых протонов в *цис*-1,4 и *транс*-1,4 звеньях. Литературные данные по этому вопросу недостаточны. Так, Ferguson [6] (100 МГц,

сероуглерод) различия в магнитном экранировании метиленовых протонов *цис*-1,4-ПХП и *транс*-1,4-ПХП не обнаружил. Pham и Petiaud [10, 11] (350 МГц, дейтеробензол) отнесли самую сильнопольную группу линий метиленовым протонам *цис*-1,4-звеньев, не указав соответствующее диадное сочетание. В полученных нами спектрах ПХП в дейтеробензоле (рис. 4б) группа линий около 2.11 м.д. содержит сигналы метиленовых протонов *цис*-1,4-звеньев. Это подтверждается результатами спиновой развязки. Можно было бы предположить (по аналогии со спектром метиленовых протонов *транс*-1,4-звеньев), что сигналы при 2.11 м.д. на рис. 4б относятся к диадам 1,4-4,1. Однако развязка ССВ с протонами, резонирующими около 2.11 м.д., приводит к коллапсу самого интенсивного триплета при 5.53 м.д., который был отнесен нами олефиновым протонам *цис*-1,4-звеньев в триадах 1,4-1,4-1,4. Данный факт указывает на значительную разницу хим. сдвигов метиленовых протонов *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев для случая диадных сочетаний 1,4-1,4. В то же время при развязке ССВ с метиленовыми протонами при 2.43–2.45 м.д. их хим. сдвиги практически совпадают.

Таким образом, для метиленовых протонов *цис*-1,4-звеньев соотношение (7) не выполняется. Индуктивный способ передачи дезэкранирующего влияния атомов хлора должен приводить к одному и тому же результату как в случае *цис*-1,4-ПХП, так и в случае *транс*-1,4-ПХП. Кроме того, хорошо известно [27], что конформационное строение макромолекул *цис*-1,4- и *транс*-1,4-полидиенов существенно различается. Очевидно, обнаруженное в эксперименте расхождение в порядке магнитного экранирования метиленовых протонов *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев в макромолекулах ПХП следует объяснять с учетом пространственного способа передачи экранирования.

Кроме рассмотренных выше групп линий, в приведенных на рис. 4 спектрах наблюдаются сигналы, интенсивность которых значительно меньше — например, на участках 2.90–2.88, 2.83–2.78, 2.67–2.62, 2.34–2.29 м.д. (рис. 4а) и 2.82–2.75, 2.60–2.50, 2.37–2.32 м.д. (рис. 4б). Их можно приписать к метиленовым и метиновому (для 3,4-звена) протонам в диадных сочетаниях 1,2-, 3,4- и 1,4-звеньев. Так, одиночная линия на участке 2.90–2.88 м.д. на рис. 4а (в спектре раствора в дейтеробензоле она смещается в сильное поле к 2.76 м.д. (рис. 4б)), по-видимому, относится к диаде 1,2-1,2. Остальные из указанных групп линий имеют вид, характерный для спектров спиновых систем типа A₂B₂. Это позволяет предварительно отнести их парам метиленовых протонов в диадных сочетаниях 1,2-, 3,4- и 1,4-звеньев, которые содержат стыковые четверки метиленовых

Таблица 2. Значения хим. сдвигов метиленовых и метинового* (для 3,4-звена) протонов, рассчитанные с помощью инкрементов Штрелова [26] для некоторых диадных сочетаний мономерных звеньев в цепях ПХП

Диадные сочетания	Хим. сдвиг, м.д.
3,4-4,3	1.704
1,4-4,3	1.907
2,1-1,2	1.958
1,4-1,2	1.984
4,1-4,3	2.014
4,1-4,3	2.084
1,4-4,1	2.140
4,1-1,2	2.161
4,1-1,2	2.191
1,4-1,4	2.217
4,3-4,3*	2.258
4,1-4,1	2.317
4,1-1,4	2.394

протонов. Очевидны следующие варианты таких сочетаний: 3,4-4,3, 1,4-4,3, 1,4-4,3, 2,1-1,2, 1,4-1,2, 4,1-4,3, 4,1-4,3, 1,4-1,2, 4,1-1,2 и 4,1-1,2 (расположены в порядке возрастания хим. сдвига по данным табл. 2). В цепях ПХП реализуются не все из них: например, с учетом стерических ограничений не исключен запрет некоторых вариантов. Выявить вероятность содержания различных диад могло бы определение характера (статистического или микроблочного) распределения минорных (1,2 и 3,4) мономерных звеньев в цепи ПХП. Этому, однако, в настоящее время препятствуют расхождения в отнесении некоторых сигналов магнитного резонанса на ядрах ¹³C [11, 13]. Тем не менее приведенный список диадных сочетаний можно сократить. Так, развязка ССВ с олефиновыми протонами позволяет исключить из рассмотрения диады 1,4-4,3 и 1,4-1,2 (изменений в спектрах не наблюдается), а две слабопольные (рис. 4а и 4б) группы линий предварительно отнести сочетаниям 4,1-1,2 и 4,1-1,2. Окончательное отнесение минорных сигналов в спектрах, приведенных на рис. 4, возможно при успешном синтезе образцов ПХП с повышенным содержанием *цис*-1,4-, 3,4- и 1,2-звеньев.

В итоге проведенное в настоящей работе рассмотрение протонных спектров ЯМР полихлоропренов позволяет сделать следующие выводы.

Замещение в мономерных звеньях одного из протонов при двойной связи атомом хлора упрощает иерархию ССВ в цепи ПХП. Дезэкранирующий эффект атомов хлора позволяет (в сочетании с влиянием растворителя) варьировать положение сигналов в спектрах для отдельных групп

протонов. Это существенно повышает информативность спектров.

Для корректного анализа спектров ЯМР ^1H полихлоропренов необходим учет как индуктивного, так и пространственного способов передачи дезэкранирующего влияния атомов хлора.

Авторы признательны А.В. Кисину и М.Г. Кузнецовой (Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементо-органических соединений, Москва) за помощь в съемке спектров ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетян Н.Г., Клебанский А.Л., Долгопольский И.М. // Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. М.: Химия, 1983.
2. Кофман В.Л., Кондратов О.И., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. № 3. С. 456.
3. Пейнтер П., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам. М.: Мир, 1986.
4. Wallen P.J. // Spectrochim. Acta. A. 1991. V. 47. № 9–10. P. 1321.
5. Arjunan V., Subramanian S., Mohan S. // Turk. J. Chem. 2003. V. 27. № 2. P. 423.
6. Ferguson R.C. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 11. P. 4735.
7. Ferguson R.C. // Rubber Chem. Technol. 1965. V. 38. № 3. P. 532.
8. Ferguson R.C. // Kautsch. Gummi, Kunstst. 1965. V. 18. № 11. P. 723.
9. Okada T., Ikushige T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 2059.
10. Petiaud R., Pham Q.-T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 5. P. 1333.
11. Petiaud R., Pham Q.-T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 5. P. 1342.
12. Махиянов Н., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 59. № 5–6. С. 536.
13. Coleman M.M., Tabb D.L., Brame E.G. // Rubber Chem. Technol. 1977. V. 50. № 1. P. 49.
14. Coleman M.M., Brame E.G. // Rubber Chem. Technol. 1978. V. 51. № 4. P. 668.
15. Ebdon J.R. // Polymer. 1978. V. 19. № 10. P. 1232.
16. Гвоздева Л.Н., Шмырева Н.Н., Гамил-Оглы Ф.А., Шашков А.С., Мурашева Е.М., Котов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 1. С. 9.
17. Babuchkina T.A., Gvozdeva L.N., Raevsky A.M., Semin G.K. // J. Mol. Struct. 1984. V. 117. № 3–4. P. 323.
18. Лебедева Т.Л., Воинцева И.И., Гильман Л.М., Петровский П.В., Ларина Т.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. Т. 46. № 4. С. 763.
19. Aufdermarsh C.A., Pariser R.R. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 11. P. 4727.
20. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. / Пер. с англ. Ю.М. Демина, В.А. Черткова под ред. Ю.А. Устынюка. М.: Мир, 1992.
21. Хачатуров А.С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1981. Т. 31. № 3. С. 288.
22. Kanaya T., Kawaguchi T., Kaji K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 10. P. 4342.
23. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения / Пер. с англ. Б.А. Квасова, Ю.С. Константинова, Ю.А. Устынюка, Э.И. Федина под ред. В.Ф. Быстрова, Ю.Н. Шейнкера. М.: Мир, 1968. Т. 1.
24. Bothner-By A.A., Harris R.K. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 15. P. 3445.
25. Friebolin H. // Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
26. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Пер. с англ. Ю.А. Устынюка, Н.М. Сергеева. М.: Мир, 1984.
27. Sato K., Eirich F.R., Mark J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. № 4. P. 619.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2010, том 52, № 2, с. 309–313

КАТАЛИЗ

УДК 541.64:547.313.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $(C_5H_5)_4Mt$ –MAO ($Mt = Ti, Zr$) В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ¹

© 2010 г. И. В. Седов, П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян, В. П. Божок, Е. О. Перепелицина

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

Поступила в редакцию 21.04.2009 г.
Принята в печать 08.07.2009 г.

Изучено действие различных металлоорганических соединений (Me_3Al , Et_3Al , $i-Bu_3Al$, Et_2Zn , Me_4Sn , Et_4Pb) на активность и производительность каталитических систем, включающих $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$, а также на молекулярно-массовые характеристики полимеров. Влияние добавок на активность катализатора, форму кинетических кривых полимеризации, ММ, ММР и полидисперсность образующихся полимеров является результатом наличия в системе обратимой передачи цепи на металлоорганические соединения.

ВВЕДЕНИЕ

Регулирование характеристик металлоценовых каталитических систем полимеризации и сополимеризации этилена и свойств получаемых с их помощью продуктов является актуальной фундаментальной и прикладной задачей. Ее решение возможно на основе глубокого понимания механизма полимеризации, изучения кинетических закономерностей процесса (активности, производительности, стабильности каталитической системы) и характеристик получаемых продуктов (структуры, ММР, насцентных свойств, плотности). Для изменения свойств катализаторов и продуктов полимеризации в настоящее время наиболее широко используют H_2 , бутен-1, гексен-1 и металлоорганические соединения (МОС).

Различные исследователи [1–3] сообщали о возможности введения добавок МОС в металлоценовые каталитические системы полимеризации олефинов с целью регулирования свойств получаемых полимеров. Авторами работы [1] для

регулирования молекулярно-массовых характеристик ПЭ, полученного под действием постметаллоценовых комплексов, были применены органические соединения цинка. Обзор подобных исследований содержится в работе [4].

Обнаруженные эффекты можно объяснить обратимой передачей цепи на МОС в процессе полимеризации. Это предположение хорошо объясняет такие факты, как снижение ММ продуктов, сужение ММР под действием МОС, а в некоторых случаях изменение ММР Пуассона на ММР Шульца–Флори [5].

Нами [6] разработана новая каталитическая система полимеризации этилена, включающая $(C_5H_5)_4Zr$ и полиметилалюмоксан (MAO), проявляющая в присутствии H_2 рекордную активность, равную 2200 кг ПЭ/г Zr в час. Было показано, что добавки водорода позволяют регулировать ММ получающегося ПЭ в широком диапазоне, а добавки бутена-1 изменяют не только ММР, но и структуру цепи продуктов. Это дало возможность получать на данных катализаторах ПЭ высокой, средней и низкой плотности. Дальнейшие исследования указанной каталитической системы направлены на выявление возможности сокращения расхода MAO (дорогостоящего и труднодоступного компонента, входящего в ее состав) путем частичной замены его другими МОС.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00089) и Программы № 1 фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах.

E-mail: isedov@icp.ac.ru (Седов Игорь Владимирович).

Таблица 1. Влияние добавок различных МОС на активность A каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$, ММ и коэффициент полидисперсности γ полученных полимеров в среде толуола при $60^\circ C$ ($p_{C_2H_4} = 0.6$ МПа, $[(C_5H_5)_4Zr] = 1 \times 10^{-6}$ моль/л и $[MAO] = 3.85 \times 10^{-2}$ моль/л)

Опыт №	МОС	$[МОС] \times 10^2$, моль/л	A , кг ПЭ/ г Zr в час	$M_w \times 10^{-4}$	γ
1	—	—	791	22.3	3.01
2	ТМА	2.57	1595	14.7	3.07
3	ТЭА	2.57	831	12.6	2.97
4	ТИБА	5.13	960	13.1	3.11
5	ТИБА	2.57	1954	9.6	2.96
6	ТИБА	1.28	2366	8.9	4.10
7	ZnEt ₂	5.13	1234	2.5	4.05
8	ZnEt ₂	2.57	1627	2.6	4.34
9	SnMe ₄	2.57	376	22.3	2.97
10	PbEt ₄	2.57	627	2.8	2.71

Цель настоящей работы — изучение действия различных МОС на кинетические закономерности полимеризации этилена, на активность и производительность каталитических систем, включающих $(C_5H_5)_4Zr$ и $(C_5H_5)_4Ti$. Данное исследование представлялось интересным и с точки зрения изучения характера влияния структуры металлоценовых комплексов на их активность и свойства полимеров. Молекула $(C_5H_5)_4Zr$ в отличие от титанового аналога имеет в своем составе стабильную группу $(\pi-C_5H_5)_3Zr$ [7, 8]. При этом оба соединения можно считать модельными, поскольку они уже содержат в своем составе σ -связи металл–углерод, что исключает необходимость их алкилирования для активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$(C_5H_5)_4Zr$, $(C_5H_5)_4Ti$ синтезировали по известным методикам [6, 9]. MAO, триметилалюминий (ТМА), триэтилалюминий (ТЭА), триизобутилалюминий (ТИБА), диэтилцинк, тетраметилолово, тетраэтилсвинец (фирмы “Aldrich”) использовали в виде растворов в толуоле или гептане с концентрацией 1–2 моль/л без дополнительной очистки. Толуол (ч.д.а.) сушили молекулярными ситами 5 Å, затем перегоняли и хранили над натриевой проволокой. Полимеризацию этилена осуществляли в тщательно промытом и высушенном реакторе из нержавеющей стали 1X18Н9Т объемом 1 л. В реактор загружали растворитель, желаемую температуру поддерживали термостатом. Затем подавали этилен до достижения заданного давления. Растворы MAO, МОС и металлоценового компонента последовательно добавляли с помощью шприца. Реакции проводили при постоянном перемешивании реакционной смеси

в изотермических и изобарических условиях. После завершения реакции образовавшийся ПЭ сушили в вакууме при $60^\circ C$. Показатель текучести расплава продукта определяли при $190^\circ C$ под нагрузкой 2 кг. ММ и ММР образцов ПЭ находили методом ГПХ на приборе “Waters Alliance GPCV 2000”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы органического радикала в АОС

На первом этапе исследований нами было проведено изучение влияния природы органического радикала в алюминийорганическом соединении (АОС) на активность модифицированной каталитической системы и на молекулярно-массовые характеристики полимеров. В качестве исходного катализатора была выбрана система $(C_5H_5)_4Zr-MAO$, модификаторами служили различные АОС (ТМА, ТЭА и ТИБА). Результаты экспериментов представлены в табл. 1 (опыты 2–4). Как видно, активность модифицированной каталитической системы и молекулярно-массовые характеристики получаемых полимеров существенно зависят от природы, длины цепи и разветвленности органического радикала в молекуле АОС. Активность системы $(C_5H_5)_4Zr-MAO$ во всех случаях при модифицировании АОС увеличивается, а ММ полимера уменьшается. При этом коэффициент полидисперсности полимеров практически не меняется и остается ≈ 3 (рис. 1). Наибольшее изменение активности каталитической системы и ММ продукта нами наблюдалось при использовании ТИБА. Он был выбран нами для дальнейшего исследования влияния концен-

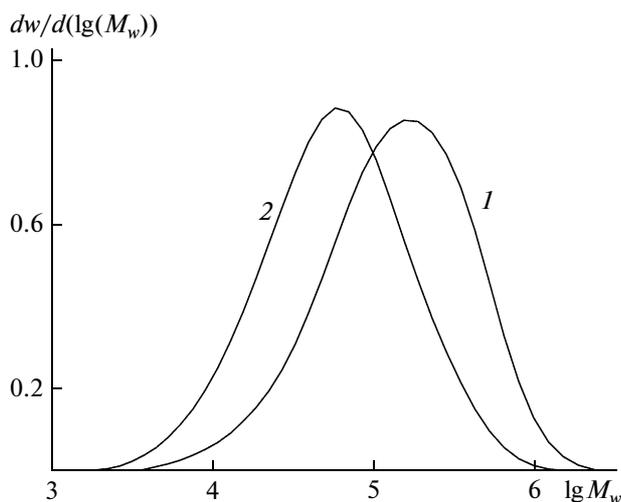


Рис. 1. Кривые ММР полимеров, полученных под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО в среде толуола при $60^\circ C$ и давлении этилена 0.6 МПа и $[(C_5H_5)_4Zr] = 1 \times 10^{-6}$ моль/л и $[MAO] = 3.85 \times 10^{-2}$ моль/л в отсутствие (1) и в присутствии 1.28×10^{-2} моль/л ТИБА (2).

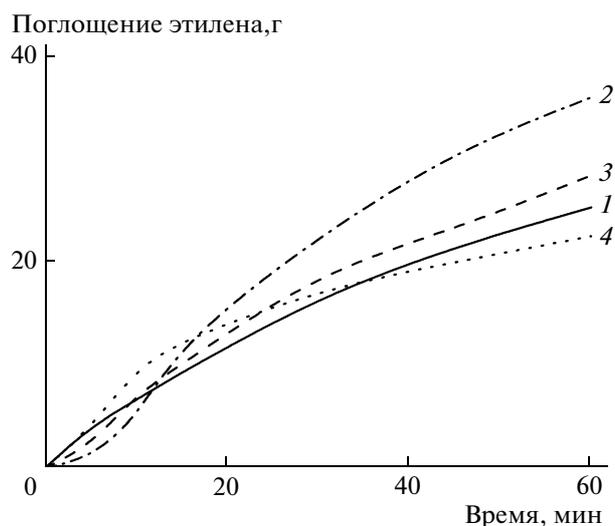


Рис. 2. Кинетические закономерности расходования этилена в процессе полимеризации под действием растворимой каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО в среде толуола при $60^\circ C$ и давлении этилена 0.6 МПа, $[(C_5H_5)_4Zr] = 1 \times 10^{-6}$ моль/л, $[MAO] = 3.85 \times 10^{-2}$ моль/л в отсутствие (1) и в присутствии 2.57×10^{-2} моль/л Et_2Zn (2), Et_3Al (3) и Et_4Pb (4).

трации модификатора на характеристики каталитической системы и полимера.

Влияние концентрации модификатора

Результаты изучения влияния концентрации добавки ТИБА на характеристики каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО представлены в табл. 1 (опыты 4–6). Видно, что с уменьшением концентрации ТИБА активность каталитической системы растет, в то время как ММ образующегося ПЭ падает. Коэффициент полидисперсности γ при этом практически не изменяется и остается таким же, как и при использовании системы, не содержащей модификатора. Наибольшая производительность катализатора составила 2366 кг ПЭ/г Zr в час при $60^\circ C$, давлении этилена 0.6 МПа и соотношении МАО : ТИБА = 3, при этом ММ полученного ПЭ равна 8.9×10^4 .

Влияние природы металла в МОС

Для оценки влияния природы металла в МОС на его модифицирующие свойства по отношению к металлоценовой каталитической системе $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО нами были взяты МОС непереходных металлов II, III и IV групп периодической системы. Результаты также представлены в табл. 1. Было показано, что увеличение активности каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО от 791 до 1627 кг ПЭ/г Zr в час наблюдается в присутствии

диэтилцинка. При этом молекулярная масса ПЭ составила 2.6×10^4 . Меньшее увеличение активности (до 831 кг ПЭ/г Zr в час) было отмечено при использовании ТЭА при соответствующей ММ полимера 12.6×10^4 . При добавке к каталитической системе МОС металлов IV группы активность каталитической системы снижалась. В случае $SnMe_4$ ММ полимера по сравнению с полимером, полученным под действием немодифицированной системы, изменялась незначительно, а в случае $PbEt_4$ было отмечено резкое ее снижение. Усиление влияния модификаторов на ММ образующегося полимера может быть связано с изменением энергии связи металл–углерод в этих соединениях ($ZnEt_2$ – 219.2 кДж/моль [11]; $AlMe_3$ – 262.8 кДж/моль [10]; $AlEt_3$ – 238.7 кДж/моль [12]; $SnMe_4$ – 222.7 [10]; $PbEt_4$ – 184.0 [13]). Из кинетических кривых полимеризации этилена под действием каталитической системы $(C_5H_5)_4Zr$ –МАО следует (рис. 2), что в присутствии МОС появляется индукционный период полимеризации, длительность которого увеличивается при переходе от Et_4Pb к Et_3Al и к Et_2Zn .

Таким образом, регулировать активность рассмотренной нами каталитической системы можно не только меняя природу углеводородного радикала в составе модифицирующей добавки и ее концентрацию, но и выбирая МОС, содержащие металлы различных групп периодической системы.

Таблица 2. Влияние добавок различных МОС на активность A каталитической системы $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO, ММ и γ полученных полимеров в среде толуола при $60^\circ C$ ($p_{C_2H_4} = 0.6$ МПа, $[(C_5H_5)_4Ti] = 1 \times 10^{-6}$ моль/л, $[MAO] = 3.85 \times 10^{-2}$ моль/л)

Природа MR_n	$[MOС] \times 10^2$, моль/л	A , кг ПЭ/г Zr в час	$M_w \times 10^{-4}$	γ
–	–	416	19.0	7.38
ТИБА	1.28	109	24.9	2.95
Et_2Zn	2.57	113	6.6	2.71
$SnMe_4$	2.57	145	41.9	2.37
$PbEt_4$	2.57	116	21.6	3.32

Влияние добавок МОС на характеристики каталитической системы $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO

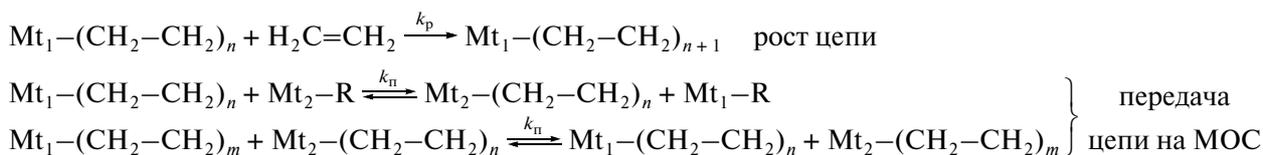
С целью получения информации о механизме действия модифицирующих добавок на металлоценовые каталитические системы полимеризации этилена нами были проведены также исследования влияния добавок МОС на активность аналогичной растворимой каталитической системы полимеризации этилена $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO и молекулярно-массовые характеристики получающихся продуктов. Сравнение результатов, полученных при изучении полимеризации этилена в присутствии $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO–МОС, с аналогичными результатами, полученными при изучении реакции под действием систем $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO–МОС, интересно тем, что последняя система содержит в своем составе $(C_5H_5)_4Ti$, идентичный по

составу с $(C_5H_5)_4Zr$, но отличающийся от него по строению: по данным рентгеноструктурного анализа, в молекуле $(C_5H_5)_4Zr$ три группы C_5H_5 связаны с атомом металла по π -типу, в то время как в молекуле $(C_5H_5)_4Ti$ содержится всего две группы π - (C_5H_5) . Это приводит к различиям в реакциях указанных соединений с MAO и TMA.

При полимеризации этилена под действием системы $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO в присутствии различных МОС в отличие от системы $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO–МОС наблюдалось уменьшение ее каталитической активности при одновременном увеличении ММ (кроме случая использования в качестве модификатора $ZnEt_2$) (табл. 2). Обращает на себя внимание то, что под действием системы $(C_5H_5)_4Ti$ –MAO–МОС в присутствии $SnMe_4$ молекулярная масса получаемого ПЭ сильно возрастает, тогда как включение этого соединения в систему $(C_5H_5)_4Zr$ –MAO слабо влияло на ММ полимера. Данное различие в поведении двух рассмотренных каталитических систем полимеризации этилена связано, по нашему предположению, с различием в строении металлоценовых предшественников, входящих в их состав.

Механизм влияния добавок МОС

Как было показано в работах [2, 3], наиболее вероятным механизмом, описывающим влияние добавок МОС на металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы полимеризации олефинов, является механизм обратимой передачи цепи на МОС, представленный ниже.



Здесь Mt_1 – переходный металл в активном центре полимеризации, Mt_2 – непереходный металл, входящий в состав модифицирующего МОС, n и m – число звеньев C_2H_4 в растущей молекуле ПЭ, k_p и k_n – константы роста и передачи цепи на МОС.

Наибольшее влияние на активность и ММР продуктов оказывает $ZnEt_2$. Этот факт согласуется с тем, что энергия связи $Zn-C$ в этом соединении ниже, чем энергии связей $Al-C$ и $Sn-C$. Различием энергий связей металл–углерод можно объяснить и влияние строения углеводородного радикала в молекуле МОС на активность указанных металлоценовых каталитических систем и на свойства продуктов.

С помощью приведенной схемы можно объяснить возникновение и различие в продолжительности индукционного периода полимеризации этилена в присутствии различных МОС. На стадии инициирования большее число активных центров полимеризации становятся “спящими”, что и является причиной экспериментально наблюдаемого индукционного периода (рис. 2). По мере расходования исходного МОС скорость реакции возрастает. Без учета не представленных на схеме реакций передачи и обрыва цепи:

$$v = [AЦ] \times (k_p \times P_{C_2H_4}^x - k_n \times [МОС])$$

откуда следует, что замедление скорости полимеризации зависит от константы передачи цепи на МОС и его концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arriola D.J., Carnahan E.M., Hustad P.D., Kuhlman R.L., Wenzel T.T.* // *Science*. 2006. V. 312. P. 714.
2. *van Meurs M., Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Cohen S.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 27. P. 9913.
3. *Бравая Н.М., Хрущ Н.Е., Бабкина О.Н., Панин А.Н.* // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. № 4. С. 56.
4. *Sita L.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. № 14. P. 2464.
5. *Britovsek G.J.P., Cohen S.A., Gibson V.C., van Meurs M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 34. P. 10701.
6. *Матковский П.Е., Махаев В.Д., Алдошин С.М., Руссиян Л.Н., Старцева Г.П., Злобинский Ю.И., Се-
дов И.В.* // *Высокомолек. соед. Б.* 2007. Т. 49. № 4. С. 723.
7. *Sinn H., Kaminsky W., Vollmer H.-J., Voldt R.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980. V. 19. № 5. P. 390.
8. *Brackemeyer T., Erker G., Frohlich R.* // *Organometallics*. 1997. V. 16. № 4. P. 531.
9. *Calderon J.L., Cotton F.A., Takats J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. V. 93. № 15. P. 3587.
10. *Long L.H.* // *Pure Appl. Chem.* 1961. V. 2. № 1–2. P. 61.
11. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. by D.R. Lide. Boca Raton: Taylor and Francis, 2007.
12. *Long L.H., Norrish R.G.W.* // *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 1949. V. 241. № 838. P. 587.
13. *Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С.* *Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах.* М.: Химия, 1976.

УДК 541(64+14):547.995.12

ОСОБЕННОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОРФИРИНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА¹

© 2010 г. Н. А. Аксенова, В. А. Тимофеева, С. З. Роговина,
П. С. Тимашев, Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева

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

Поступила в редакцию 26.12.2008 г.

Принята в печать 15.04.2009 г.

Изучена фотокаталитическая активность диатриевой соли замещенного гематопорфирина в присутствии хитозана с различной ММ и блок-сополимера этилен- и пропиленоксида (плюрони-ка F-127) в модельной реакции окисления триптофана. Показано, что в присутствии плюроника каталитическая активность системы хитозан–порфирин возрастает. Методом АСМ изучены особенности структуры систем хитозан–плюроник, а также влияние на нее ММ хитозана и наличия порфирина. Предложен возможный механизм влияния плюроника на фотокаталитическую активность систем хитозан–порфирин.

ВВЕДЕНИЕ

Иммобилизация порфириновых фотосенсибилизаторов (ПФС) на полимерных носителях представляет большой интерес в связи с возможностью использования таких систем в фотодинамической терапии — эффективном методе лечения онкологических заболеваний. В последние годы в мировой практике этот метод используется при лечении ран, ожогов, трофических язв и других повреждений кожи, причем в данном случае фотосенсибилизаторы применяют в иммобилизованном состоянии. Механизм действия фотодинамической терапии основан на способности ПФС, локализующихся на мембранах органелл, в первую очередь митохондрий, при освещении генерировать высокоактивный синглетный кислород $^1\text{O}_2$, который окисляет клеточные компоненты и инициирует гибель клетки [1]. Применение иммобилизованных ПФС позволяет решить сразу несколько проблем фотодинамической терапии: отпадает необходимость во введении порфиринов в организм пациента, не происходит отравления продуктами фотодеструкции порфиринов и существенно уменьшается светотоксичность ПФС [2].

Очевидно, что полимеры, использующиеся в качестве носителей, должны быть нетоксичными

и биосовместимыми. В этой связи природный полисахарид хитозан, продукт частичного дезацетилирования хитина, представляет особый интерес в качестве носителя для иммобилизации порфиринов. Хитозан нетоксичен, обладает бактерицидностью и биodeградируемостью, что обуславливает его широкое применение в медицине. Хитозан служит носителем для иммобилизации биологически активных соединений [3–6]. Кроме того, хитозан и композиции на его основе применяют при лечении ран и ожогов [4–7]. В частности, для усиления бактерицидного эффекта хитозан используется совместно с традиционными средствами, например хлоргексидином или антибиотиками [4–6].

Область применения хитозана во многом определяется его ММ: так, если высокомолекулярный хитозан используется главным образом в качестве сорбентов, комплексообразователей, а также ингибиторов некоторых микроорганизмов и вирусов [3, 8], то олигомеры хитозана и низкомолекулярный хитозан проявляют не только противовирусное, антибактериальное, но и регенерирующее, иммуностимулирующее и антиоксидантное действие [6, 8].

В последнее время в фармакологии при создании препаратов, обеспечивающих избирательную доставку низкомолекулярных лекарственных средств в организме, нередко применяют полимерные ПАВ [9]. В частности, для направленной доставки противораковых антибиотиков в опухолевые ткани используют блок-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 07-03-00100 и 07-02-00066).

E-mail: s.rogovina@mail.ru (Роговина Светлана Захаровна), anna@chph.ras.ru (Соловьева Анна Борисовна).

сополимеры этилен- и пропиленоксида (плюроники) — одни из наиболее нетоксичных ПАВ [10–12].

Полимерные системы на основе хитозана, в состав которых входят фотосенсибилизаторы, для использования их в фотодинамической терапии появились лишь в последнее время [13–15]. Однако, как было показано ранее, фотокаталитическая активность ПФС в реакции окисления триптофана в воде уменьшается в присутствии водорастворимых полимеров, содержащих аминогруппы, вследствие протекания процессов агрегации ПФС. Агрегация вызвана образованием комплексов ионного типа между протонированными в слабо кислой среде аминогруппами хитозана и карбоксилат-ионами водорастворимого димегина. В связи с этим в фотокаталитические порфириносодержащие системы на основе хитозана необходимо добавлять полимерные ПАВ, например плюроники [16, 17].

Цель настоящей работы — создание эффективных порфириносодержащих фотокаталитических систем на основе хитозана и плюроника и исследование влияния ММ хитозана на активность и структуру таких систем. Фотокаталитическая активность систем хитозан–плюроник–порфирин была изучена в реакции окисления триптофана в растворе. Данную реакцию обычно используют при тестировании активности фотосенсибилизаторов разной природы в генерации синглетного кислорода. Фотокаталитические системы на основе хитозана могут оказаться эффективными при лечении методом фотодинамической терапии кожных повреждений разной природы (гнойные раны, новообразования, трофические язвы).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфириновым фотосенсибилизатором служил водорастворимый 2,4-ди(1-метоксиэтил)гемапорфирин-IX² (димегин) в форме динатриевой соли. Для иммобилизации ПФС использовали хитозан с $M = 3.0 \times 10^5$ (X-1), 5.8×10^4 (X-2) и 2.0×10^4 (X-3) (Закрытое акционерное общество “Биопрогресс”, Россия), а также плюроник F-127 с $M = 12.6 \times 10^3$ (BASF, США). Фотокаталитическую активность двойных (хитозан–димегин) систем изучали в зависимости от концентрации хитозана c_x . Функциональную активность тройных систем (хитозан–плюроник–димегин) исследовали в зависимости от концентрации плюроника $c_{пл}$. Двойные системы получали смешением растворов димегина и хитозана (в 0.3%-ной уксусной

² Образец любезно предоставлен Г.В. Пономаревым (Институт медицинской и биологической химии РАНН).

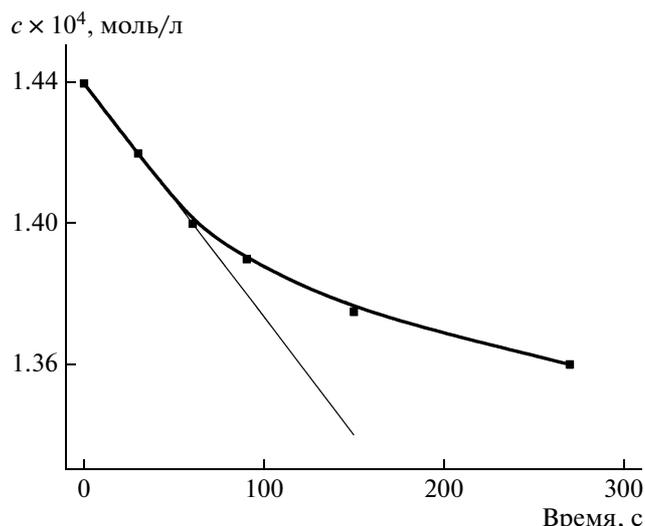


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая фотоокисления триптофана, катализируемого димегинном, в присутствии X-1. $c_{\text{ПФС}} = 5.0 \times 10^{-6}$, $c_x = 9.9 \times 10^{-3}$ моль/л.

кислоте) в течение 10 мин. Для получения тройных систем растворы димегина и плюроника смешивали в течение 40 мин при комнатной температуре, затем добавляли раствор хитозана и перемешивали еще 10 мин. Концентрация хитозана в двойных системах менялась от 1.2×10^{-6} до 1.2×10^{-2} моль/л. В тройных системах концентрация хитозана составляла 9.9×10^{-3} моль/л, при этом концентрация плюроника (в расчете на звено) менялась от 1.0×10^{-4} до 6.8×10^{-2} моль/л.

Реакцию фотоокисления триптофана (ч.д.а.) кислородом воздуха проводили в воде (рН реакционной смеси 5.5–6.5) при комнатной температуре в кварцевой кювете (толщина $l = 1$ см). Концентрация триптофана составляла 1.5×10^{-4} моль/л, концентрация димегина — 5.0×10^{-6} моль/л. Освещение реакционной смеси осуществляли светом ртутной лампы ДРШ-1000 со светофильтром ЖС-12. За кинетикой реакции следили по изменению концентрации триптофана, которую определяли по уменьшению оптической плотности полосы ($\lambda = 280$ нм) в УФ-спектре поглощения в водной фазе. УФ-и электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов снимали на спектрофотометре GenesysTM-2 (“ThermoSpectronic”).

Эффективную константу $k_{\text{эф}}$ скорости фотоокисления триптофана рассчитывали по линейному участку кинетической кривой (рис. 1) согласно $k_{\text{эф}} = \Delta c / (c_{\text{ПФС}} \times c_0 \times \Delta t)$, л/моль с, где $c_{\text{ПФС}}$ — концентрация ПФС, c_0 и Δc — соответ-

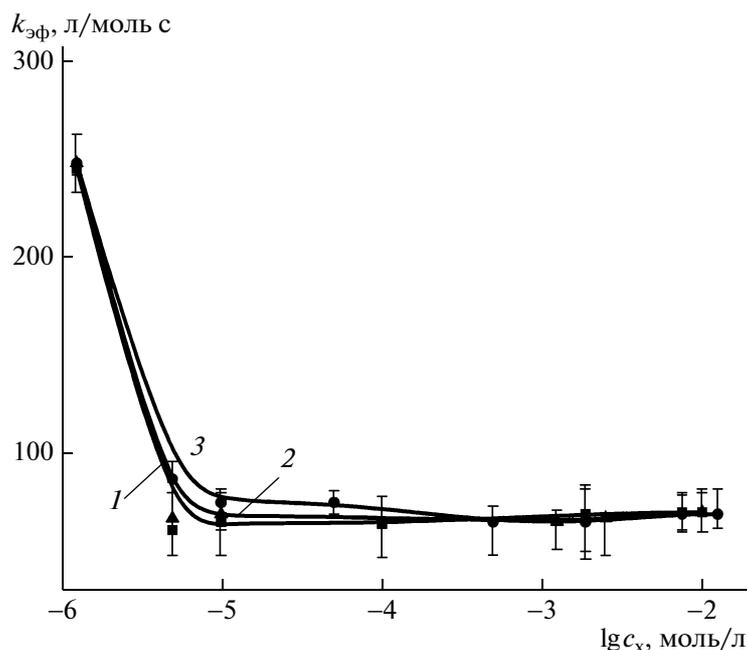


Рис. 2. Зависимость константы скорости от концентрации полисахарида фотоокисления триптофана, катализируемого димегином, в присутствии X-1 (1), X-2 (2) и X-3 (3). $c_{\text{ПФС}} = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л.

ственно исходная концентрация субстрата и изменение концентрации субстрата при фотоокислении за время Δt .

Особенности структуры полисахаридов X-1, X-2, X-3, их композиций с плуроником, а также композиций хитозан–плуроник–димегин изучали методом АСМ, анализируя поверхность пленок, получаемых на слюде при испарении соответствующих водных растворов. Во всех случаях $c_x = 9.9 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{пл}} = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{ПФС}} = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л. АСМ-изображения получали на сканирующем зондовом микроскопе “Solver P47” (производство NT-MDT, г. Зеленоград). АСМ-исследования проводили в полуконтактной моде в режиме топографии с использованием кантилевера серии NSG 11 с жесткостью 40 Н/м и резонансной частотой 160 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены зависимости эффективной константы реакции фотоокисления $k_{\text{эф}}$ триптофана, катализируемой димегином, в присутствии X-1, X-2 и X-3 (кривые 1, 2 и 3 соответственно) от концентрации полимера. Во всех случаях $k_{\text{эф}}$ уменьшается с ростом концентрации хитозана, что связано с агрегацией сенсibilизатора, вызванной образованием комплексов ионного типа между протонированными аминогруппами хитозана и карбоксигруппами димеги-

на [16, 17]. Таким образом, ММ хитозана в двойных системах полимер–порфирин не влияет на характер изменения каталитической активности димегина.

Оказалось, что введение плуроника в порфиринсодержащие системы на основе низко- и высокомолекулярного хитозана позволяет увеличивать их фотокаталитическую активность. Зависимость $k_{\text{эф}}$ фотоокисления триптофана от концентрации F-127 в тройных системах хитозан–плуроник–димегин представлена на рис. 3. Как видно, введение F-127 в системы, содержащие хитозан и порфирин, способствует увеличению фотоактивности ПФС, что, очевидно, связано с солюбилизацией димегина.

Подобное повышение активности обусловлено процессом дезагрегации димегина, которым сопровождается, как было показано в работе [18], его солюбилизация плуроником. Кроме того, наличие плуроника в тройных системах препятствует образованию комплексов между хитозаном и порфирином, инициирующему агрегацию ПФС и последующее падение фотокаталитической активности сенсibilизатора.

Следует отметить, что при $c_{\text{пл}} > 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л (т.е. при соотношении мольных концентраций хитозана и плуроника 1 : 1) системы на основе низкомолекулярных X-2 и X-3 (рис. 3, кривые 1, 2 соответственно) более активны, чем системы, содержащие высокомолекулярный X-1 (рис. 3,

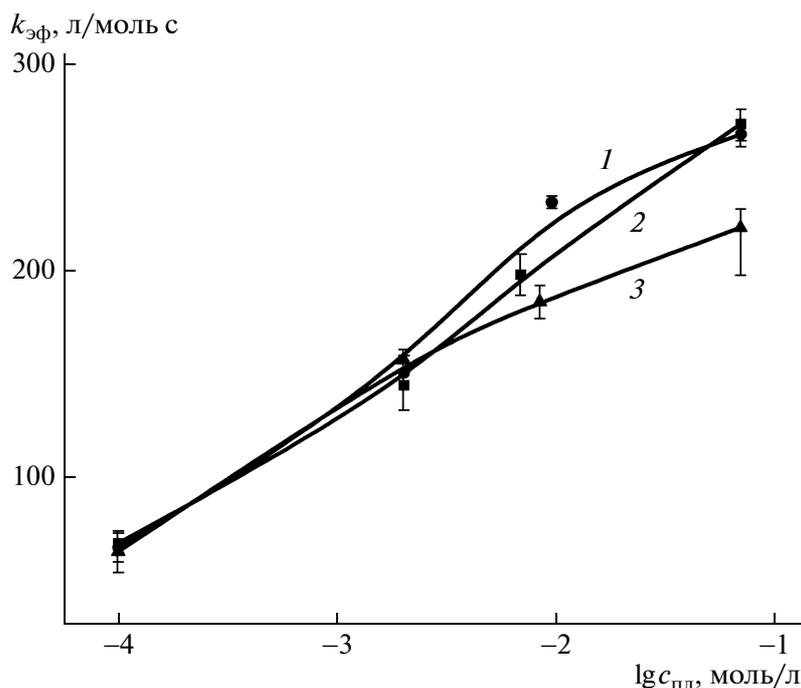


Рис. 3. Зависимость константы скорости от концентрации F-127 фотоокисления триптофана, катализируемого димегином, в присутствии систем X-2–плюроник (1), X-3–плюроник (2) и X-1–плюроник (3). $c_{\text{ПФС}} = 5.0 \times 10^{-6}$, $c_{\text{X}} = 9.9 \times 10^{-3}$ моль/л.

кривая 3). Подобное различие в фотоактивности порфирина в тройных системах на основе полисахаридов с различной ММ, по-видимому, связано с разной совместимостью X-1 и X-3 с плюрономиком. Так, в растворах X-1–F-127–димегин возможна дополнительная агрегация порфирина на границе раздела плохо совмещающихся полимеров хитозана ($M = 3.0 \times 10^5$) и плюроника ($M = 12.6 \times 10^3$). При этом в растворах X-3 и F-127 подобная микронеоднородность, очевидно, отсутствует, что и объясняет дальнейший рост фотоактивности димегина в присутствии хитозана и плюроника.

Высказанные предположения о разной совместимости высокомолекулярного и низкомолекулярного хитозана с плюрономиком в водной фазе подтверждаются результатами изучения методом АСМ структуры пленок, полученных при испарении совместных растворов X-1 или X-3 с F-127 в отсутствие и в присутствии димегина (рис. 4 и 5). Видно, что в отсутствие плюроника высокомолекулярный хитозан кристаллизуется на слюде в виде глобул диаметром 100–400 нм (рис. 4а), из совместного раствора с плюрономиком X-1 кристаллизуется таким же образом (рис. 4б), а плюроник образует на поверхности хитозана дендритоподобные структуры. Введение димегина в систему X-1–F-127 влияет только на структуру плюрони-

ка (рис. 4в) так, что он кристаллизуется на поверхности высокомолекулярного хитозана в виде островковых образований. Центрами кристаллизации плюроника в данном случае, по-видимому, являются агрегаты порфирина. Подобные изменения структуры пленок плюроника, полученных на слюде при испарении его водных растворов в отсутствие и в присутствии димегина, были обнаружены ранее [19].

Иная картина наблюдается при исследовании структуры систем низкомолекулярный хитозан–плюроник. В отсутствие плюроника X-3 образует на поверхности слюды дендритные структуры (рис. 5а). При испарении растворов X-3–F-127 оба компонента кристаллизуются на слюде в виде взаимопроникающих дендритоподобных структур (рис. 5б). Отметим, что введение димегина в систему X-3–плюроник заметно не влияет на морфологию поверхности (рис. 5в). Вероятно, в данном случае помимо агрегатов порфирина существуют и другие центры кристаллизации плюроника F-127 – глобулы и дендриты низкомолекулярного хитозана. Подобный характер кристаллизации систем X-3–F-127 в отсутствие и в присутствии порфирина возможен только при хорошей совместимости полимеров в растворах.

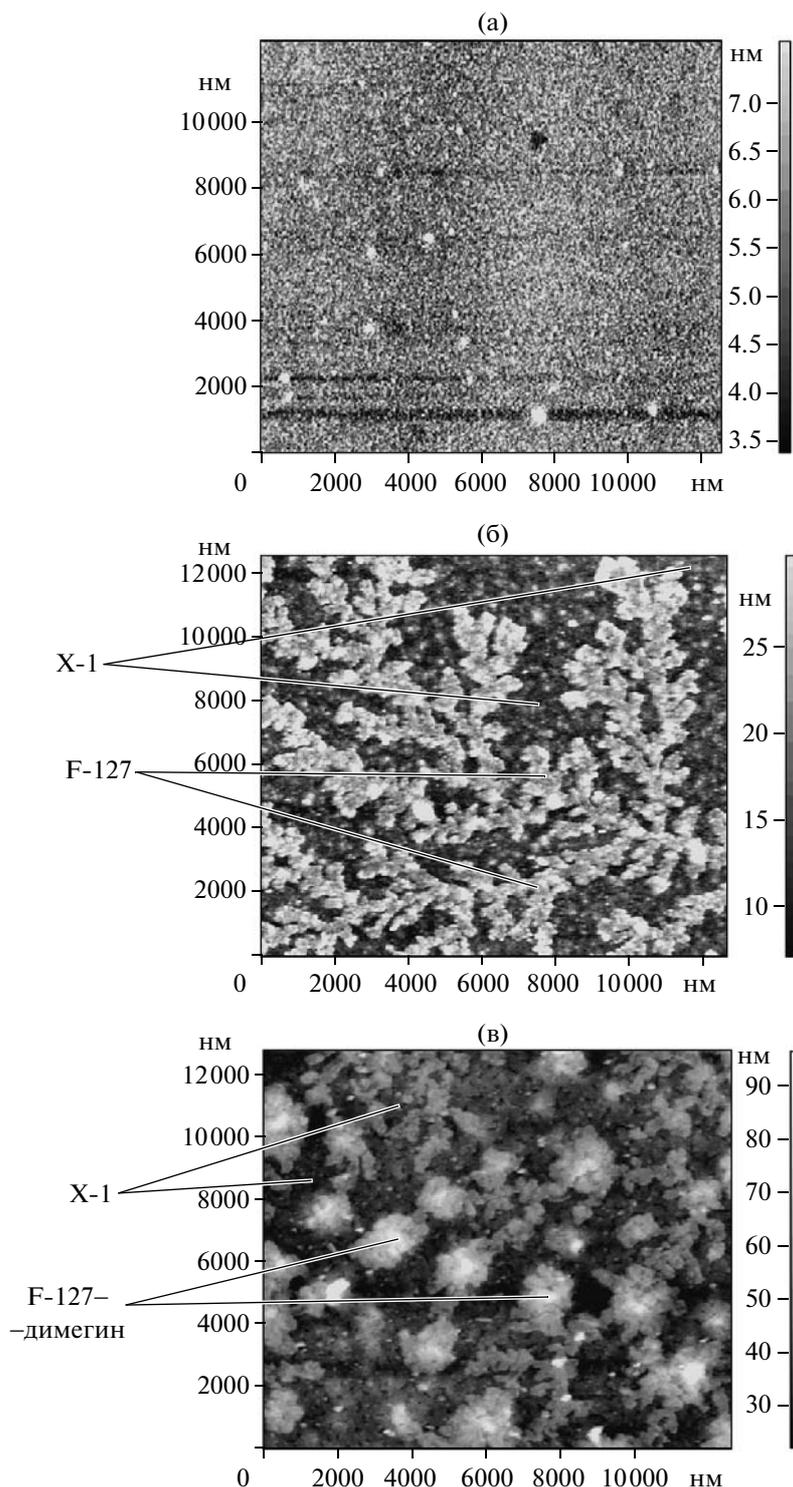


Рис. 4. Поверхность пленки, полученной при испарении раствора X-1 (а), X-1–F-127 (б), а также раствора X-1–плюроник–димегин (в). $c_x = 9.9 \times 10^{-3}$, $c_{пл} = 2.0 \times 10^{-3}$, $c_{ПФС} = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л.

Таким образом, введение плюроника в системы хитозан–димегин приводит к увеличению фотокаталитической активности фотосенсибилизатора, причем активность тройных систем опреде-

ляется ММ хитозана, что связано с разной совместимостью низко- и высокомолекулярного хитозана и плюроника в растворах. АСМ-исследования структуры систем хитозан–плюроник в

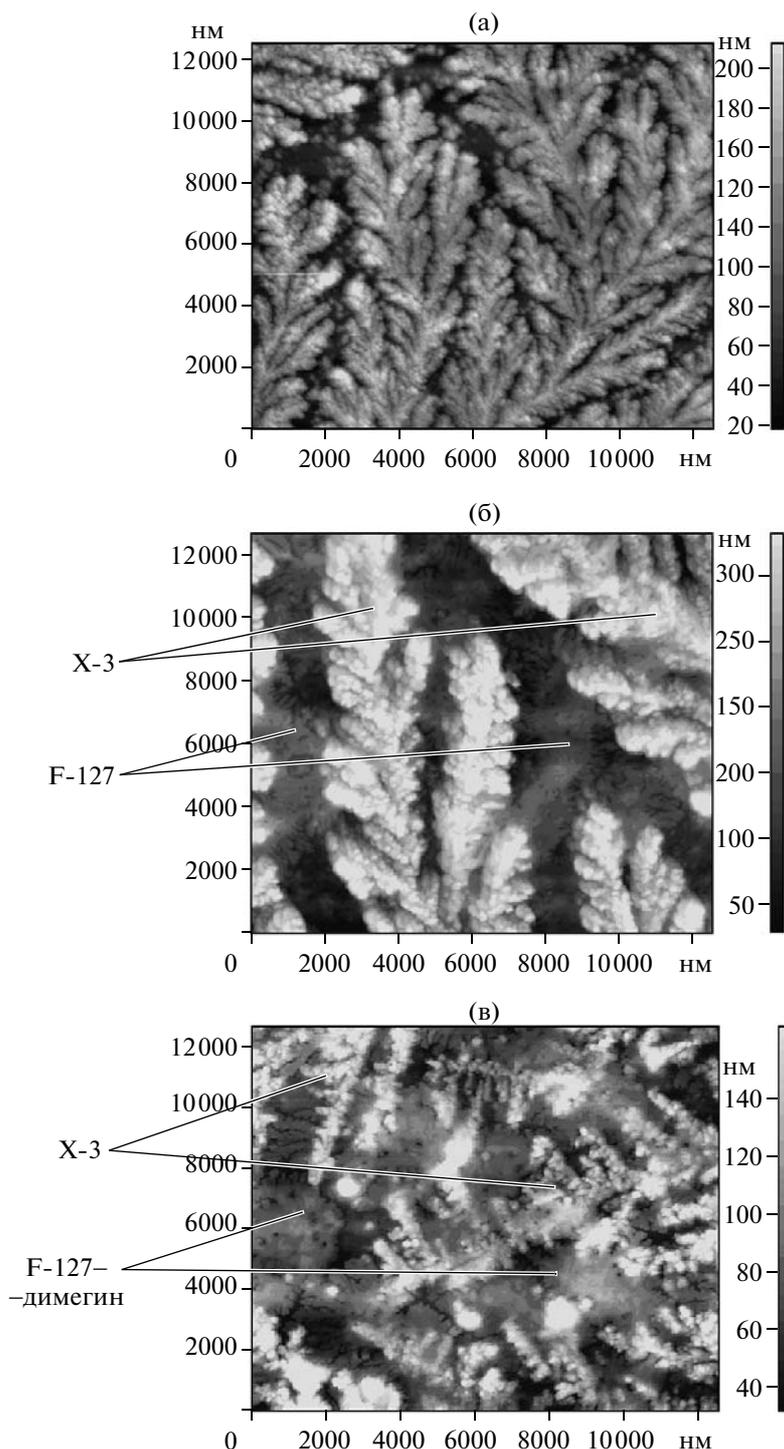


Рис. 5. Поверхность пленки, полученной при испарении раствора X-3 (а), X-3–F-127 (б) и раствора X-3–плюроник–димегин (в). $c_x = 9.9 \times 10^{-3}$, $c_{пл} = 2.0 \times 10^{-3}$, $c_{ПФС} = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л.

присутствии и в отсутствие порфирина подтвердили предположение о лучшей совместимости компонентов системы X-3–F-127 в водной фазе, что обуславливает большую функциональную активность систем на основе низкомолекулярного хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Миронов А.Ф.* // Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 357.
2. Пат. 2314806 Россия. 2008.
3. *Krajewska B.* // Enzyme and Microbial Technology. 2004. V. 35. № 2–3. P. 126.

4. *Loke W.K., Lau S.K., Yong L.L., Khor E., Sum C.K.* // J. Biomed. Mater. Res. 2000. V. 53. № 1. P. 8.
5. *Aoyagi S., Onishi H., Machida Y.* // Int. J. Pharmaceutics. 2007. V. 330. № 1–2. P. 138.
6. *Muzzarelli R.A.A., Morganti P., Morganti G., Palombo P., Palombo M., Biagini G., Belmonte M.M., Giantomassi F., Orlandi F., Muzzarelli C.* // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 70. № 3. P. 274.
7. Eur. pat. 1246650(A1). 2002.
8. *Rinaudo M.* // Progr. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
9. *Steinbeck C.A., Hedin N., Chmelka B.F.* // Langmuir. 2004. V. 20. № 24. P. 10399.
10. *Kabanov A.V., Batrakova E.V., Melik-Nubarov N.S., Fedoseev N.A., Dorodnich T.Yu., Alakhov V.Yu., Chekhonin V.P., Nazarova I.R., Kabanov V.A.* // J. Contr. Release. 1992. V. 22. № 22. P. 141.
11. *Mortensen K., Brown W.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 16. P. 4128.
12. *Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 9. P. 2414.
13. Пат. 2219921 Россия. 2003.
14. *Fontana C.R., dos Santos D.S. jr., Bosco J.M., Spolidorio D.M., Chierici Marcantonio R.A.* // Drug. Deliv. 2008. V. 15. № 7. P. 417.
15. *Filip A., Clichici S., Muresan A., Daicoviciu D., Tatomir C., Login C., Dreve S., Gherman C.* // Exp. Oncol. 2008. V. 30. № 3. P. 212.
16. *Glagolev N.N., Rogovina S.Z., Solov'eva A.B., Aksenova N.A., Kotova S.L.* // Rus. J. of Phys. Chem. 2006. V. 80. Suppl. 1. P. S72.
17. *Глаголев Н.Н., Аксенова Н.А., Роговина С.З., Соловьева А.Б.* // Докл. РАН. 2007. Т. 416. № 1. С. 57.
18. *Жиентаев Т.М., Мелик-Нубаров Н.С., Литманович Е.А., Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 757.
19. *Solovieva A.B., Melik-Nubarov N.S., Zhientayev T.M., Tolstih P.I., Kuleshov I.I., Aksenova N.A., Litmanovich E.A., Glagolev N.N., Timofeeva V.A., Ivanov A.V.* // Laser Phys. 2009. V. 19. № 4. P. 817.

УДК 541(14+64):542.953.4

ФОТОХРОМНЫЕ ОЛИГОАЗОМЕТИНЫ С ДИ(БЕНЗОТИОФЕНИЛ)ЦИКЛОПЕНТЕНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

© 2010 г. А. И. Ковалев*, А. Л. Русанов*, М. М. Краюшкин**,
В. Н. Яровенко**, А. А. Дунаев***, Ю. А. Пьянков***, В. А. Барачевский***

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

** Учреждение Российской академии наук
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 47

*** Учреждение Российской академии наук
Центр фотохимии РАН
119421 Москва, ул. Новаторов, 7а

Поступила в редакцию 10.03.2009 г.
Принята в печать 04.06.2009 г.

Синтезировано новое фотохромное соединение — 1,2-бис-{6-формил-2-метилбензо[b]тиофен-3-ил}циклопентен, на основе которого был получен олигоазометин. Этот олигомер в полиметилметакрилате проявляет фотохромные свойства.

Актуальной задачей в области информационных технологий является создание баз данных для телекоммуникационных систем связи. В связи с этим активно ведется разработка оптической памяти сверхбольшой информационной емкости за счет перехода от двумерных носителей информации к трехмерным регистрирующим средам. Разработка оперативной трехмерной оптической памяти требует создания двухфотонных регистрирующих сред, где в качестве носителей информации предлагается использовать термически необратимые фотохромные соединения [1], в частности диарилэтены, фульгиды, фульгиды и т.д.

Ранее для создания фотохромных регистрирующих сред для трехмерной оптической памяти изучали в основном полимерные материалы, синтезируемые диспергированием низкомолекулярного органического фотохрома в полимерное связующее [2–6]. Однако для таких систем в силу ряда причин не удается получить изделия с концентрацией фотохромных молекул выше 5% от массы полимера [7]. В связи с этим представляет интерес создание полимерных систем, содержащих валентно связанные фотохромные группы. Такие полимеры по сравнению с полимерными системами на основе низкомолекулярных органических фотохромов могут иметь высокую концентрацию фотохромных групп (десятки процентов от общей массы полимера) с равномерным распределением их по объему образца и фиксиро-

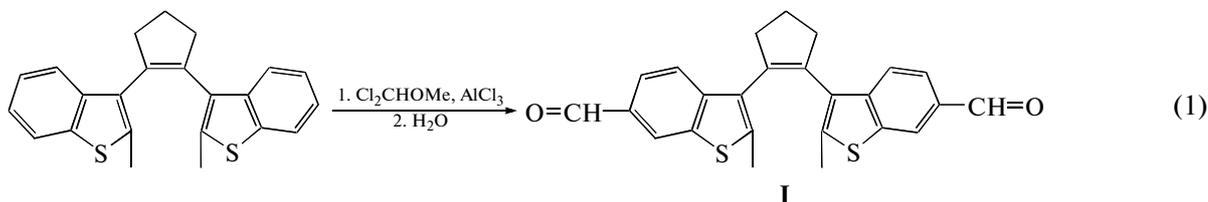
ванным положением в пространстве. Последнее обеспечивает повышение разрешающей способности фотохромных сред за счет исключения диффузии фотохромных компонентов в полимерном связующем при длительном хранении зарегистрированной информации.

В последнее время было опубликовано несколько работ, в которых описан синтез полимерных фотохромов. В частности, Stellacci с сотрудниками [8] получены фотохромные полиарилены по реакции Ni-катализируемой гомополиконденсации дигалоидных фотохромных соединений. Поликонденсацией по реакции Виттига синтезированы дигетарилэтенные олигомеры с фениленвиниленовыми мостиками [9]. Кросс-сочетанием по методу Сузуки получены полифлуорены с диарилэтенными фрагментами [10], а также бистиенилэтентиофеновые олигомеры [11]. Алкилированием по Фриделю–Крафтсу 3-[3,3,4,4,5,5-гексафтор-2-(2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-1-циклопентенил]-2-метил-1-бензотиофена хлорметилметиловым эфиром в присутствии $TiCl_4$ синтезирован фотохромный полимер [12]. Еще один полимер, содержащий дигетарилэтенные группы, получен сополимеризацией 1-[6'-(метакрилоксиэтилоксикарбонил)-2'-метилбензо[b]тиофен-3'-ил]-2-(2''-метилбензо[b]тиофен-3''-ил)гексафторциклопентена со стиролом и бутилметакрилатом [13]. На основе диарилэтенсодержащего стирола синтезированы гомополимер и сополимер с N-1-адамантилмалеимидом [14].

E-mail: kovalev@ineos.ac.ru (Ковалев Алексей Иванович).

В настоящей работе предпринята попытка синтеза фотохромного полимера поликонденсацией двух дифункциональных сомономеров с фотохромной группой в составе одного из них.

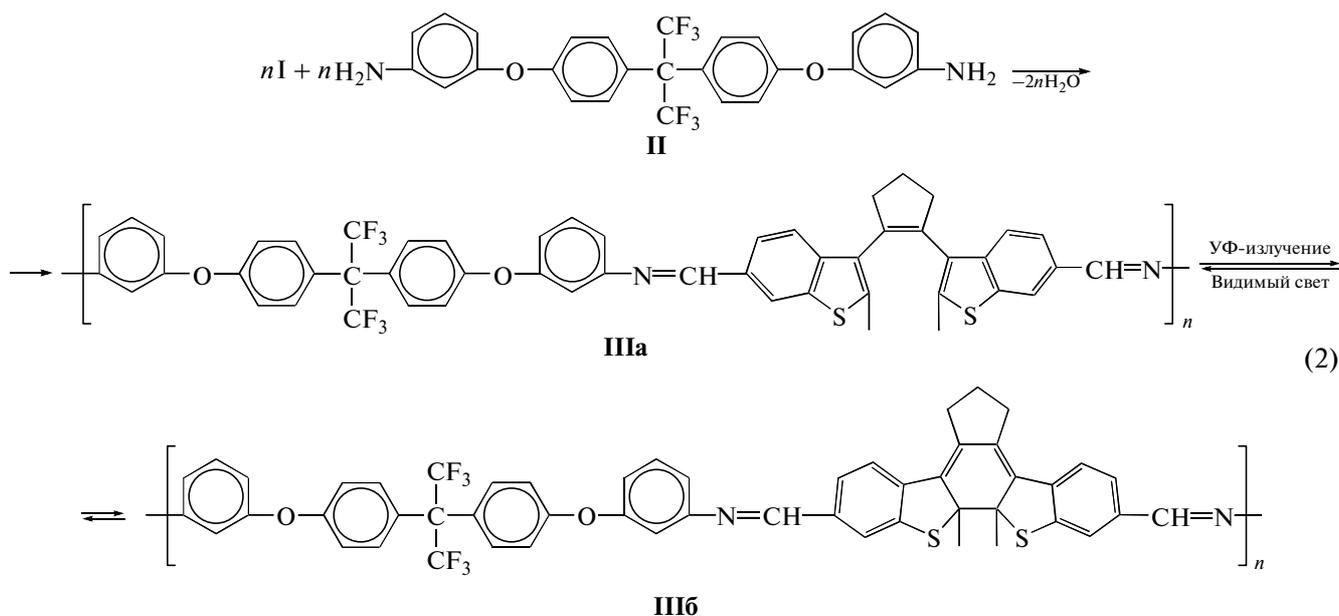
В качестве дифункционального соединения, содержащего фотохромную группу, использован 1,2-бис-{6-формил-2-метилбензо[b]тиофен-3-ил}циклопентен (I), полученный в соответствии со схемой



В ИК-спектре этого соединения наблюдается полоса поглощения в области 1700 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{O}$ [15]. Вторым дифункциональным сомономером служил 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[4-(3-аминофеноксифенил)пропан (II), синтезированный согласно работам [16, 17], в ИК-спектре которого присут-

ствуют полосы поглощения валентных колебаний $\text{N}-\text{H}$ первичных аминов в области 3470 и 3380 см^{-1} , а также полоса поглощения деформационных колебаний $\text{N}-\text{H}$ первичных аминов при 1618 см^{-1} [15].

Синтез фотохромного олигоазометина осуществляли следующим образом:



Реакцию проводили в ДМФА при нагревании. Выделяющуюся в ходе реакции воду отгоняли в виде азеотропа с толуолом.

В ИК-спектре синтезированного олигомера появляется полоса поглощения 1627 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы $\text{C}=\text{N}$ [15]. В то же время резко понижается интенсивность полос 3470 , 3380 и 1618 см^{-1} , относящихся к первичным аминам, а также интенсивность полосы группы $\text{C}=\text{O}$ при 1700 см^{-1} .

По данным ГПХ, M_n олигомера составляла 11320, что соответствует степени поликонденсации, равной 12. Вследствие того, что синтезиро-

ванный олигомер имел относительно невысокую ММ, получить пленку на его основе не представлялось возможным. Поэтому исследование фотохромных свойств проводили в вязких растворах олигомера и ПММА (10% от массы сухого полимера) в хлороформе, а также полимерных пленках, полученных из таких растворов.

На рис. 1 приведены спектры поглощения до (кривая 1) и после облучения УФ-светом (кривая 2) указанного выше раствора. Эти фотоиндуцированные спектральные изменения обратимы, что следует из кинетических кривых, представленных на рис. 2. Видно, что последовательное облучение

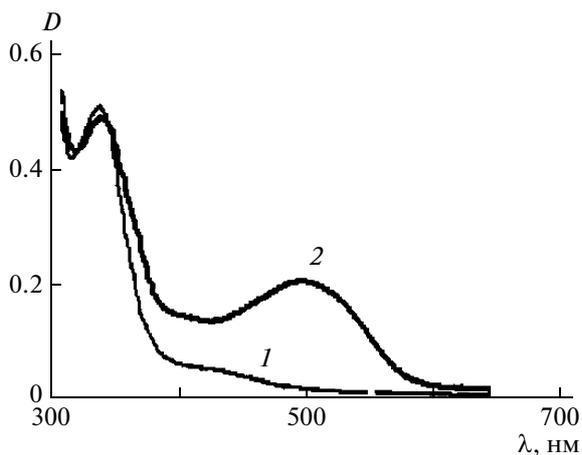


Рис. 1. Спектры поглощения раствора олигомера и ПММА (здесь и на рис. 2, 3 – в соотношении 10 : 90 по массе) в хлороформе до (1) и после облучения УФ-светом (2).

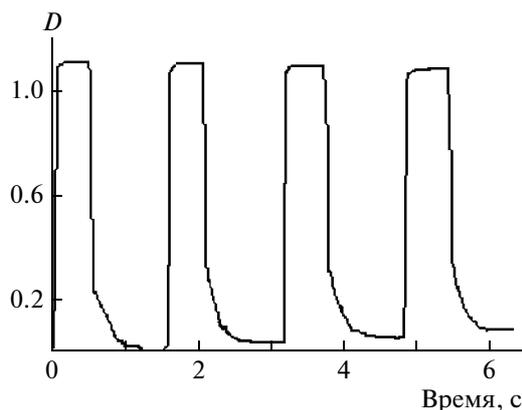


Рис. 2. Изменение оптической плотности раствора олигомера и ПММА в хлороформе на длине волны 510 нм при попеременном воздействии УФ-света через стеклянный светофильтр УФС-8 и видимого излучения через комбинацию двух светофильтров ПС-7 и ЖС-18 (периодическая смена фильтров).

УФ-светом, приводящим к окрашиванию полимерного раствора, и видимым излучением, вызывающим его фотообесцвечивание, позволяет осуществлять многократное фотоиндуцированное изменение оптической плотности на длине волны максимума полосы поглощения фотоиндуцированной формы при 510 нм. Следовательно, синтезированный олигомер проявляет относительно высокую цикличность обратимых фотопревращений, характерную для фотохромных превращений мономерных термически необратимых диарилэтенов [18].

Фотоиндуцированные спектральные изменения для полимерной пленки толщиной 10 мкм, полученной из раствора олигомера и ПММА в хлороформе (10% от массы сухого полимера) методом полива на центрифуге, приведены на рис. 3. Видно, что максимумы полос поглощения фотоиндуцированной формы совпадают.

Сопоставление фотоиндуцированных спектральных изменений, проявляемых синтезированным олигомером (рис. 1 и 3) и исходным мономерным диарилэтенем I (рис. 4), показывает, что наблюдаемые фотохромные превращения олигомера обусловлены валентной фотоизомеризацией дигетарилэтенowego фрагмента (IIIa \rightleftharpoons IIIб) (схема (2)).

Таким образом, рассмотренная полимерная система обладает фотохромными свойствами и может представлять интерес для разработки фотохромных полимерных регистрирующих сред. Полученные результаты предполагается использовать для синтеза высокомолекулярного фотохромного полиазометина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 1,2-бис-{2-метилбензо[b]тиофен-3-ил}циклопентена осуществляли по известной методике [19].

Синтез 1,2-бис-{6-формил-2-метилбензо[b]тиофен-3-ил}циклопентена (I)

К перемешиваемому раствору 1.2 г (3.33 ммоль) 1,2-бис-{2-метилбензо[b]тиофен-3-ил}циклопентена в нитробензоле (25 мл) при 0°C добавляли 5.7 г (50 ммоль) дихлорметилметилового эфира и 1.78 г (13.35 ммоль) безводного хлористого алюминия, перемешивали 30 мин при 0°C и 20 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь выливали в лед с водой, и продукт экстрагировали этилацетатом, промывали водой, сушили сульфатом магния. После отгонки нитробензола под ва-

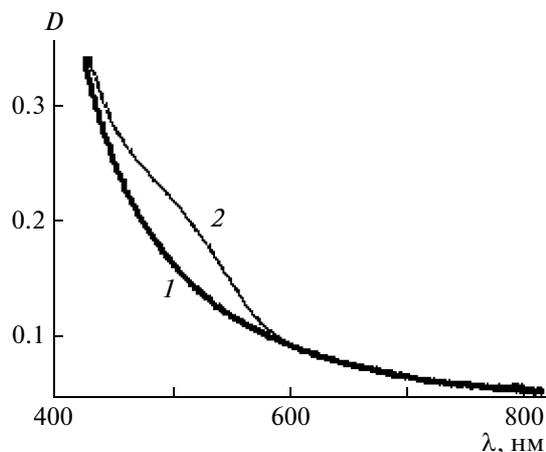


Рис. 3. Спектры поглощения пленки толщиной 10 мкм, содержащей олигомер и полиметилметакрилат, до (1) и после УФ-облучения (2).

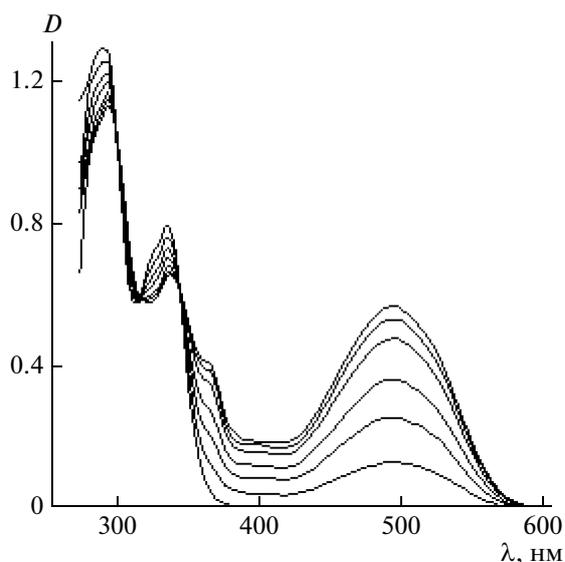


Рис. 4. Спектры поглощения раствора соединения I в толуоле ($C = 2 \times 10^{-4}$ моль/л) до (нижняя кривая) и после УФ-облучения через стеклянный светофильтр УФС-2 при возрастающей экспозиции (снизу вверх).

кумом продукт очищали с помощью колоночной хроматографии (Silica Gel, 0.063–0.1), элюент – петролейный эфир с $T_{\text{кип}} = 40\text{--}70^\circ\text{C}$ – этилацетат (6 : 1 по объему). Получили 0.56 г диальдегида (40%), $T_{\text{пл}} = 196\text{--}197^\circ\text{C}$ (гексан : хлороформ = 6 : 1 по объему).

Масс-спектр: $m/z = 416$, $[M]^+$.

Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ_{H} , м.д.): 2.25 (м, 6H, 2 CH_3), 2.97 (уш.с, 6H, 3 CH_2), 7.6–8.5 (уш.м, 6H, $\text{CH}_{\text{аром}}$), 9.98 (уш.с, 2H, 2 CHO).

Найдено, %: C, 72.16; H, 4.86; S, 15.34.

Для $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$

Вычислено, %: C, 72.08; H, 4.84; S, 15.40.

Синтез олигоазометина (IIIa)

В двугорлую коническую колбу, снабженную аргонной системой, ловушкой Дина–Старка, капельной воронкой и обратным холодильником, помещали 103.7 мг (0.2 ммоль) 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]пропана, 83.3 мг (0.2 ммоль) 3-[2-(формил-2-метил-1-бензотиофен-3-ил)-1-циклопентенил]-2-метил-1-бензотиофен-6-карбоксальдегида и 2 мл ДМФА. Содержимое колбы нагревали до 110°C , после чего к нему прикапывали 4 мл толуола, и в течение 1 ч отгоняли азеотроп толуола с водой. Затем реакционную смесь выдерживали 2 ч при 150°C , после чего олигомер осаждали этанолом, отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали этанолом, сушили. Выход 0.14 г (70%). M_n олигомера 11320.

Методика спектрально-кинетических исследований

Спектры поглощения и кинетику фотопревращений снимали на спектрофотометре “Cary 50” (“Varian”). В качестве растворителей использовали хлороформ и толуол особой чистоты. Полимерным связующим служил ПММА. Для получения спектров поглощения полимерных растворов применяли кюветы толщиной 2 мм.

Фотохимические исследования проводили с использованием ртутной лампы высокого давления ДРШ-250. Фотоокрашивание полимерных систем осуществляли под действием УФ-излучения, выделяемого с помощью стеклянного светофильтра УФС-8, а фотообесцвечивание достигалось воздействием видимого излучения, пропускаемого комбинацией светофильтров ПС-7 и ЖС-18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawata S., Kawata Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1777.
2. Matsui F., Taniguchi H., Yokoyama Y., Sugiyama K., Kurita Y. // Chem. Lett. 1994. P. 1869.
3. Irie M. // Jpn. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. 215.
4. Tanio N., Irie M. // Jpn. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 1550.
5. Tanio N., Irie M. // Jpn. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 3942.
6. Belfield K.D., Liu Y., Hernandez F. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 2002. V. 43. № 2. P. 612.
7. Shibaev V., Bobrovsky A., Boiko N. // J. Photochem. Photobiol. A. 2003. V. 155. P. 3.
8. Stellacci F., Bertarelli C., Tosscano F., Gallazzi M., Zotti G., Zerbi G. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 4. P. 292.
9. Cho H., Kim E. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 23. P. 8684.
10. Pat. 1775778 China. 2006 // Chem. Abstrs. 2006. 145:146205.
11. Feng Ya., Yan Yo., Wang Sh., Zhu W., Qian Sh., Tian H. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. № 37. P. 3685.
12. Jeong Yo.-Ch., Park D.G., Kim E., Yang S.I., Ahn K.-H. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 9. P. 3106.
13. Kim E., Choi Y.-K., Lee M.-H. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 15. P. 4855.
14. Kobatake S., Yamashita I. // Tetrahedron. 2008. V. 64. № 32. P. 7611.
15. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
16. Rusanov A.L., Bulycheva E.G., Matvelashvili G.S., Kazakova G.V., Vlasov V.M., Rogozhnikova O.Yu. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 1. P. 370.
17. Матвелашивили Г.С., Власов В.М., Русанов А.Л., Казакова Т.В., Анисимова Н.А., Рогожникова О.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 6. С. 293.
18. Irie M. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1685.
19. Huang Zh.-N., Xu B.-A., Jin Sh., Fan M.-G. // Synthesis. 1998. № 8. P. 1092.

УДК 541.64:542.954:547.56

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИАРИЛЕНТИОФЕНОВ

© 2010 г. Е. Н. Родловская*, Б. А. Зачернюк**, В. И. Неделькин**

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

**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Российский заочный институт текстильной и лёгкой промышленности”
123298 Москва, ул. Народного Ополчения, 38 корп. 2

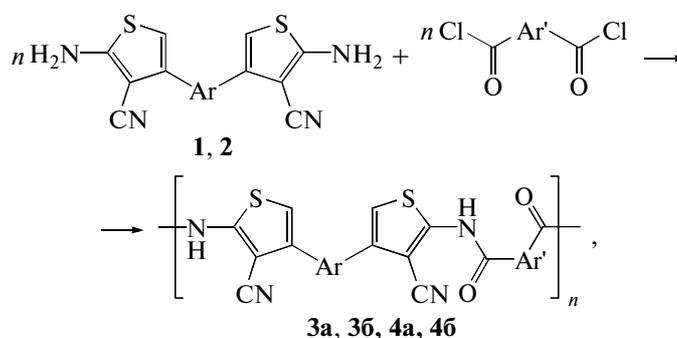
Поступила в редакцию 29.12.2008 г.
Принята в печать 13.07.2009 г.

Поликонденсацией новых арилен-бис-(2-аминотиофен-3-карбонитрил)ов с дихлорангидридами арилендикарбоновых кислот синтезированы растворимые полиарилентиофены с амидными мостиковыми связями и свободными нитрильными группами в цепи и изучены их физические и фотохимические свойства. Изомеризационной полицикломеризацией полиарилентиофенов получены термостойкие и кислотоустойчивые политиенопиримидоны, содержащие в основной цепи одновременно тиофеновые, ариленовые и пиримидоновые фрагменты.

Тиофенсодержащие полимеры, прежде всего политиофен и его производные, привлекают внимание исследователей широким спектром своих свойств, таких как электропроводимость, люминесценция, электролюминесценция и т.д. [1–3]. Это обуславливает их возможное применение в качестве органических проводников и полупроводников [1–4], светоизлучающих диодов [1, 5], сенсоров [1, 4] и для других целей. Однако трудности переработки политиофенов, связанные с неплавкостью и нерастворимостью, ограничивают перспективы их практического использования. Один из путей улучшения перерабатываемости тиофенсодержащих полимеров – введение “шарнирных” мостиковых фрагментов в полимерную цепь [6]. Но одновременно с улучшением перерабатываемости жесткоцепных полимеров при введении в их структуру “шарнирных” мостиковых фрагментов появляется опасность нарушения цепи сопряжения и ухудшения электрофизических свойств. Поэтому, на наш взгляд, наиболее привлекательным является введение таких мостиковых фрагментов в структуру полимера, которые бы не нарушали цепь

сопряжения или в результате полимераналогичных превращений восстанавливали бы цепь сопряжения после переработки.

Ранее по реакции Гевальда нами были синтезированы новые арилен-бис-(2-аминотиофен-3-карбонитрил)ы 1 и 2 [7]. Эти соединения перспективны, на наш взгляд, в качестве мономеров для синтеза тиофенсодержащих полимеров с улучшенной перерабатываемостью и возможностью образования полисопряженных структур. Одновременно наличие в тиофеновом фрагменте нитрильных групп интересно как с точки зрения синтеза на их основе полимеров с новыми фотоэлектрическими свойствами, так и с точки зрения возможности дальнейших химических превращений этих продуктов. В настоящей работе исследовано взаимодействие соединений 1 и 2 с дихлорангидридами арилендикарбоновых кислот с целью получения политиофенов с ариламидными группами в основной цепи. На первом этапе была отработана методика синтеза нитрилзамещенных тиофенсодержащих полиамидов 3а, 3б, 4а и 4б:

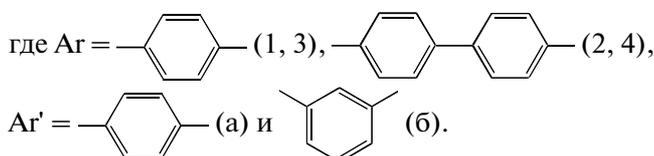


E-mail: rodlovskaya@mail.ru (Родловская Елена Николаевна).

Таблица 1. Выход, приведенная вязкость и спектральные характеристики полимеров 3а, 3б, 4а и 4б

Полимер	Выход, %	$\eta_{\text{пр}}$, дл/г	$T_{5\%}^*$, °С	ИК-спектр, ν , см^{-1}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{полг}}$, нм	$\lambda_{\text{max}}^{\text{эм}}$, нм
					в растворе ДМСО	
3а	89	0.12	270	690 (N–H), 1390 (C–N _{Амид}), 1560 (Ph), 1735 (C=O), 2240 (CN), 3340 (N–H)	413	440
3б	93	0.11	250	700 (N–H), 1390 (C–N _{Амид}), 1560 (Ph), 1730 (C=O), 2230(CN), 3340 (N–H)	455	472
4а	92	0.17	320	680 (N–H), 1380(C–N _{Амид}), 1560 (Ph), 1735 (C=O), 2240, 3340 (N–H)	446	456
4б	93	0.18	300	690 (N–H), 1390(C–N _{Амид}), 1560 (Ph), 1735 (C=O), 2220, 3360 (N–H)	453	475

* Здесь и в табл. 2 при нагревании со скоростью 5 град/мин.



Низкотемпературную поликонденсацию соединений 1 и 2 с дихлорангидридами терефталевой и изофталевой кислот проводили в ДМАА, так как он является хорошим растворителем для указанных полиамидов и одновременно акцептором хлороводорода, выделяющегося в процессе реакции [8, 9].

Проведение поликонденсации при комнатной температуре осложняется ограниченной растворимостью диаминов 1 и 2 в ДМАА. Очевидно, синтез продукта осуществляется через образование растворимого полиамида на поверхности диамин. Полученные в результате этой реакции полимеры 3а, 3б, 4а и 4б со значениями приведенной вязкости 0.11–0.18 дл/г представляют собой, по данным РСА, аморфные порошки желто-коричневого цвета, растворимые в амидных растворителях. ММ полимера 4б, определенная седиментационным методом, составляет 2.2×10^3 .

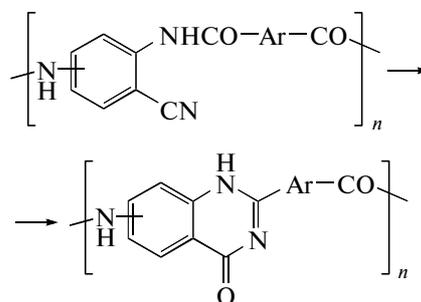
В ИК-спектрах полимерных продуктов присутствуют полосы поглощения в области ~ 700 и $\sim 3340 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям аминогрупп; полоса $\sim 1390 \text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям связи C–N в амидах. Интенсивная полоса поглощения при $\sim 1730 \text{ см}^{-1}$ характеризует колебания карбонильной группы, а полоса 2230 см^{-1} относится к нитрильным группам полимеров 3 и 4 (табл. 1).

По данным ТГА, полимеры 3 и 4 устойчивы на воздухе до $\sim 300^\circ\text{C}$ и полностью разлагаются без образования коксового остатка до температуры 550°C .

При нанесении растворов 3 и 4 на подложку полиамиды способны образовывать пленки. Исследование фотохимических свойств этих поли-

меров показало, что максимум абсорбции находится в пределах 413–473 нм, максимум эмиссии наблюдается при 440–475 нм, что соответствует синей области видимого света.

Известно, что нитрильная группа, находящаяся в *орто*-положении к амидной группе, способна взаимодействовать с последней с образованием гетероцикла в результате изомеризационной циклизации – цикломеризации [10]. Ранее Праведников с сотрудниками [11, 12] описали изомеризационную полициклизацию полицианамидов по схеме

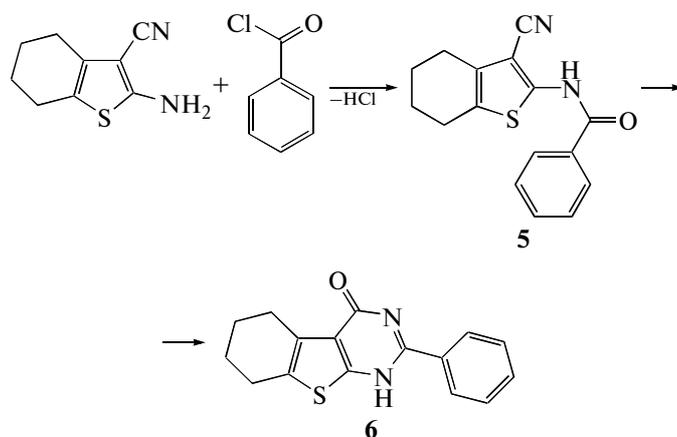


В этой реакции кислород карбонильной группы амидной связи мигрирует к атому углерода, входящему в состав нитрильной группы.

Синтезированные нами полиамиды с группами CN отличаются от приведенных в работах [11, 12] тем, что в них нитрильная группа связана не с фениленовыми, а с тиофеновыми фрагментами. Поэтому нами было высказано предположение, что полиамиды 3а, 3б, 4а и 4б могут изомеризоваться при нагревании в соответствующие политиенопиримидоны. Данное предположение было проверено на модельной реакции термической цикломеризации получения 4,5-тетра-метилтиено-[5,6-*b*]--(2-фенил)-4(3Н)пиримидона 6. Предварительно исходный 2-амино-3-циано-4,5-тетраметилтиофен был проацелирован бензоилхлоридом, а образовавшийся промежуточный

продукт 2-аминобензоил-3-циано-5,6-тетраметилен-тиофен) 5 был охарактеризован данными

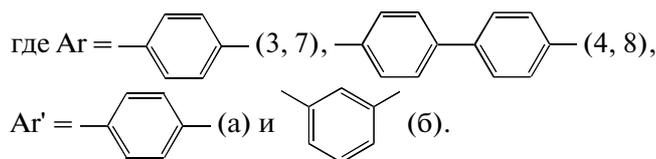
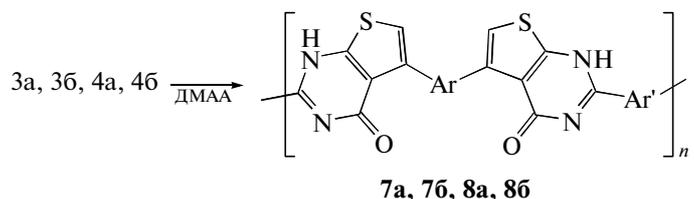
элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР ¹H и масс-спектрометрии.



Циклизацию соединения 5 осуществляли в растворе в ДМАА при температуре кипения в атмосфере аргона в течение 48 ч. По мере протекания реакции в ИК-спектре модельного соединения 5 исчезали полосы поглощения группы CN и амидной связи при 2220 и 1380 см⁻¹ соответственно. В результате изомеризации получено белое кристаллическое вещество с $T_{пл} = 185-187^{\circ}\text{C}$.

Продукт был охарактеризован данными элементного анализа, спектроскопии ИК, ЯМР ¹H и масс-спектрометрии как 4,5-тетраметилен-тио[5,6-*b*]-2-фенил-4(3H)-пиримидон 6.

В условиях, аналогичных модельной реакции, была осуществлена полицикломеризация полиамидов 3а, 3б, 4а и 4б по схеме



Полиарилентиенопиримидоны 7а, 7б, 8а и 8б образуются в результате изомеризационной циклизации при кипячении растворов полиамидов в растворе в ДМАА в инертной среде в течение 48 ч. По мере протекания изомеризации в ИК-спектрах продуктов 7 и 8 полностью исчезали полосы поглощения нитрильной группы при 2230 см⁻¹.

Полимеры представляют собой неплавкие и нерастворимые порошки коричневого цвета; они обладают высокой устойчивостью к действию концентрированной серной кислоты, а также разбавленных кислот и щелочей, их характеристики представлены в табл. 2. По данным динамического ТГА, полимеры 7а, 7б, 8а и 8б устойчивы на воздухе до 400^oC (табл. 2) и разлагаются

полностью без образования коксового остатка до температуры 650^oC.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H записывали на спектрометре “Bruker AMX-400” с рабочей частотой 400,13 МГц в ДМСО-d₆, внутренний стандарт Me₄Si.

Таблица 2. Выход, температура 5%-ной потери массы и спектральные характеристики полимеров 7а, 7б, 8а и 8б

Полимер	Выход, %	$T_{5\%}$, °C	ИК-спектр, ν , см ⁻¹
7а	68	375	690 (N–H), 1570 (Ph), 1705 (C=O)
7б	64	400	700 (N–H), 1560 (Ph), 1700 (C=O)
8а	73	380	700 (N–H), 1560 (Ph), 1700 (C=O)
8б	75	375	690 (N–H), 1560 (Ph), 1700 (C=O)

ИК-спектры снимали в таблетках с KBr на спектрометре "Specord UR-20". Масс-спектры получали на приборе KRATOS MS-890.

Элементный анализ (C, H, N) проводили на приборе "Perkin-Elmer".

Термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин, масса образца ~20 мг.

Вязкость растворов полимеров измеряли на вискозиметре Уббелоде при 25°C (0.1 г полимера в 10 мл ДМАА).

M_n и M_w полимера 4б определяли методом седиментации в аналитической ультрацентрифуге 3180 фирмы MOM с использованием стандартных процедур [13, 14].

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UV-vis SPECORD M40 фирмы "Carl Zeiss", Jena. ФотOLUMИНЕСЦЕНТНЫЕ измерения выполняли в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН на спектрометре S 2000 компании "Ocean Optics", разрешение 8 нм, возбуждение люминесценции – линия 365 нм ртутной лампы дугового разряда.

ДМАА очищали предварительной азеотропной отгонкой с бензолом, а далее перегонкой; $T_{кип} = 164^\circ\text{C}$ (по лит. данным [15]) $T_{кип} = 164\text{--}165^\circ\text{C}$.

Бензоилхлорид, дихлорангидриды терефталевой и изофталевой кислот ("Aldrich") использовали без предварительной очистки.

2-Амино-3-циано-5,6-тетраметилентиофен синтезировали в соответствии с методикой [12]. Выход 80%, $T_{пл} = 145\text{--}147^\circ\text{C}$ (по лит. данным [16]) $T_{пл} = 147\text{--}148^\circ\text{C}$.

Полиамиды 3а, 3б, 4а и 4б синтезировали следующим образом. К раствору 0.005 моля диамина 1 или 2 в 9.0 мл ДМАА добавляли порциями 0.005 моля хлорангидрида терефталевой или изофталевой кислоты и перемешивали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 1 ч. Далее раствор полимера выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме при 80–90°C.

2-Аминобензоил-3-циано-5,6-тетраметилентиофен 5 получали по такой методике. К раствору 0.1 моля 2-амино-3-циано-5,6-тетраметилентиофена в 50 мл ДМАА добавляли порциями 0.15 моля бензоилхлорида по каплям при температуре 0–5°C. Далее реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч, затем ее высаживали в насыщенный раствор соды. Полученный продукт отфильтровывали и перекри-

сталлизовывали из спирта. Выход 93%. $T_{пл} = 163\text{--}165^\circ\text{C}$. Масс-спектр, $m/z = 282$ (I, 100%). Найдено, %: C 68.23; H 4.44; N 10.14. Вычислено, %: C 68.06; H 5.00; N 9.92. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 840, 1380, 1490, 1590 (Ph), 1730 (C=O), 2220 (CN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.75 (4H, м, CH_2CH_2), 2.55 (4H м, CH_2CH_2), 7.60 (1H, м, (Ph)), 7.87 (4H, м, (Ph)), 11.73 (1H, с, NH).

4,5-Тетраметилентиено-[5,6-b]-(2-фенил)-4(3H)пиримидон 6 получали согласно следующей процедуре. Раствор 0.005 моля соединения 5 в 5 мл ДМАА в атмосфере аргона кипятили в течение 48 ч. Далее раствор охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из ацетона. Выход 43%. $T_{пл} = 185\text{--}187^\circ\text{C}$. Масс-спектр, $m/z = 282$ (I, 100%). Найдено, %: C 67.28; H 4.76; N 10.21. Вычислено, %: C 68.06; H 5.00, N 9.92. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 840, 1490, 1590 (Ph), 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.75 (4H, м, CH_2CH_2), 2.50 (4H м, CH_2CH_2), 7.55 (1H, м, (Ar)), 7.90 (4H, м, (Ar)), 11.95 (1H, с, NH).

Полиетиенопиримидоны 7а, 7б, 8а и 8б получали кипячением в 10 мл ДМАА 0.005 моля соответствующих полиамидов 3а, 3б, 4а и 4б в токе аргона в течение 48 ч. Полимеры осаждали ацетоном, отфильтровывали, экстрагировали ацетоном и сушили в вакууме при 80–90°C. Некоторые характеристики полимеров 7а, 7б, 8а и 8б представлены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials / Ed. by J.L. Bredas, R. Silbey. Dordrech: Kluwer Academic, 1991.
2. Electronic Materials: The Oligomer Approach / Ed. by K. Mullen, C. Wegner. New York: Wiley-VCH, 1998.
3. Handbook of Oligo- and Polythiophenes / Ed. by D. Fichou. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
4. Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers / Ed. by H.S. Nalwa. New York: Wiley, 1997.
5. Gurunathan K., Murugan A.V., Marimuthu R., Mulik U.P., Amalnerkar D.P. // Mater. Chem. Phys. 1999. № 61. P. 173.
6. Родловская Е.Н., Фролова Н.Г., Савин Е.Д., Неделькин В.И. // Высокомолек. соед. С. 2006. Т. 48. № 7. С. 1288.
7. Родловская Е.Н., Фролова Н.Г., Савин Е.Д., Неделькин В.И. Пат. 2230743. Россия. 2004.
8. Савинов В.М., Соколов Л.Б. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 5. С. 772.
9. Виноградова С.В., Коршак В.В., Выгодский Я.С., Зайцев В.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 653.

10. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп / Под ред. Ф.С. Бабичева. Киев: Наукова думка, 1987.
11. Барашков Н.Н., Телешов Э.Н., Праведников А.Н., Шалыгин Г.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1830.
12. Васильева И.В., Телешов Э.Н., Праведников А.Н., Дерюгина Л.Д. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 850.
13. Svedberg T., Pedersen K.O. // The Ultracentrifuge. New York: Oxford Univ. Press, 1940.
14. Archibald W.J. // J. Appl. Phys. 1947. V. 18. № 4. P. 362.
15. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New York: Wiley, 1972.
16. Gewald K., Böttcher H., Schinke E. // Ber. 1966. B. 99. № 1. S. 94.

УДК 541.64:547.321

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, НАНЕСЕННЫХ НА ПЛАСТИНЫ КРЕМНИЯ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ¹

© 2010 г. М. А. Брук*, Е. Н. Жихарев**, И. А. Волегова*, А. В. Спирин*, Н. В. Козлова*, Э. Н. Телешов*, В. А. Кальнов**

*Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

**Учреждение Российской академии наук Физико-технологический институт РАН
117218 Москва, Нахимовский пр., 36/1

Поступила в редакцию 16.12.2008 г.

Принята в печать 23.06.2009 г.

Приведены результаты исследования тонких фторуглеродных пленок, нанесенных на пластины монокристаллического кремния путем электронно-лучевой полимеризации гексафторпропилена из паровой фазы. Пленки наносили под действием пучка электронов с энергией 40 кэВ при давлении паров мономера 5–20 гПа. Показано, что при плотности тока в пучке порядка 20 мкА/см² образуются пластичные твердые пленки низкомолекулярного полимера с низкой термостойкостью, тогда как при плотностях тока порядка 150 мкА/см² – жесткие хрупкие пленки из пространственно-сшитого полимера с термостойкостью около 350°С. Предполагается, что пленки формируются по механизму цепной полимеризации, параллельно с которой при высокой плотности тока протекают процессы полирекомбинации, приводящие к эффективному сшиванию цепей. Обнаружен эффект упорядоченного расположения полимерных кластеров в процессе формирования пленок.

Метод электронно-лучевой полимеризации из паровой фазы (метод E-VDP – E-beam Vapor Deposition Polymerization) позволяет наносить тонкие полимерные пленки в вакуумном одностадийном процессе без применения растворителей [1, 2]. В настоящей работе этот метод применен для нанесения на поверхность кристаллического кремния фторуглеродных пленок из паров гексафторпропилена (ГФП). Такие пленки могут обладать достаточно низкой диэлектрической проницаемостью (порядка 2.0), термостойкостью 350–400°С и могут представить практический интерес в связи с актуальной для микро- и нанoeлектроники задачей нанесения тонких диэлектрических пленок, заменяющих диэлектрические слои из SiO₂ (так называемая проблема “low-k dielectric”, связанная с разработкой быстродействующих интегральных схем нового поколения) [3, 4]. Отметим, что нанесение полимерных пленок путем электронно-лучевого осаждения из паров ГФП ранее не проводилось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение пленок проводили в специальной ячейке, помещенной в камеру сканирующего электронного микроскопа “Camscan”, по методике, аналогичной описанной в работе [3]. Электронный пучок вводили в ячейку через тонкую (около 0.5 мкм) полиимидную мембрану или мембрану из нитрида кремния толщиной 0.2 мкм. Пленки наносили при комнатной температуре на пластины из монокристаллического кремния толщиной 0.5 мм при энергии электронов в пучке 40 кэВ, токе в пучке в интервале 1–6 мкА и давлении паров мономера в ячейке в диапазоне 5–20 гПа. В каждом эксперименте по нанесению пленок эти параметры оставались постоянными. Ячейку перед нанесением вакуумировали при остаточном давлении 10⁻⁴–10⁻⁵ гПа. Условия эксперимента обеспечивали сток заряда с поверхности пластины, на которую наносили пленку. Полимерные пленки получали в виде пятна диаметром 2–6 мм.

Коммерческий ГФП использовали без дополнительной очистки. ИК-спектры мономера при давлении паров 2 гПа приведены на рис. 1а и 1б. Полосы поглощения в области 1000–1400 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям C–F в группах

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00516).

E-mail: bruk@cc.nifhi.ac.ru (Брук Марк Аврамович).

CF_3 , CF_2 и CF мономера, полоса 1800 см^{-1} соответствует валентным колебаниям двойной связи мономера. ИК-спектры мономера совпадают с приведенными в литературе [5] и указывают на отсутствие в нем заметных количеств примесей. Спектры газообразного мономера снимали на Фурье спектрометре АФ-3 (Научно-технический центр уникального приборостроения РАН, Москва) в газовой кювете длиной 10 см с окнами из флюорита. ИК-спектры зеркального отражения полимерных пленок на кремниевой подложке регистрировали на приборе "Perkin-Elmer" (модель 580).

Термостойкость полимерных пленок оценивали путем измерения их толщины после прогревания в вакууме при разной температуре в течение 1 ч. Использование в качестве характеристики термостойкости изменения толщины пленок при прогревании (вместо потери массы) связано с очень малой массой пленок, нанесенных на сравнительно тяжелые подложки. Более подробно обоснование использования такой методики дано в работе [3].

Толщину пленок определяли с помощью сканирующего силового микроскопа марки "Solver P47-SPM-MTD" (NT-MTD, Зеленоград, Россия) в режиме полуконтактной моды при комнатной температуре. Перед измерениями через центр пятна пленки тонкой иглой с нажимом, не приводящим к деформации кремниевой подложки, проводили царапину. Сканирование поверхности пленки в области стенки царапины позволяет определить толщину пленки (подробнее см. работу [3]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были нанесены сплошные пленки различной толщины в интервале 50–1000 нм. Анализ ИК-спектров зеркального отражения полученных пленок (рис. 1в) показывает, что они состоят из полигексафторпропилена (ПГФП). В спектрах наблюдается широкая полоса в области $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям $C-F$ в группах CF_2 и CF основной цепи, и более слабая полоса в области 980 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями CF в боковых и концевых группах CF_3 .

Скорость роста толщины пленок при плотности тока $20\text{--}150\text{ мкА/см}^2$ и давлении паров $10\text{--}20\text{ гПа}$ составляла $20\text{--}80\text{ нм/мин}$. Сравнительно высокая скорость роста толщины пленок, по всей вероятности, указывает на цепной механизм полимеризации.

При давлении паров мономера более 25 гПа в процессе нанесения пленок эффективно протекает полимеризация в газовой фазе, сопровождающаяся осаждением на поверхность пластин суб-

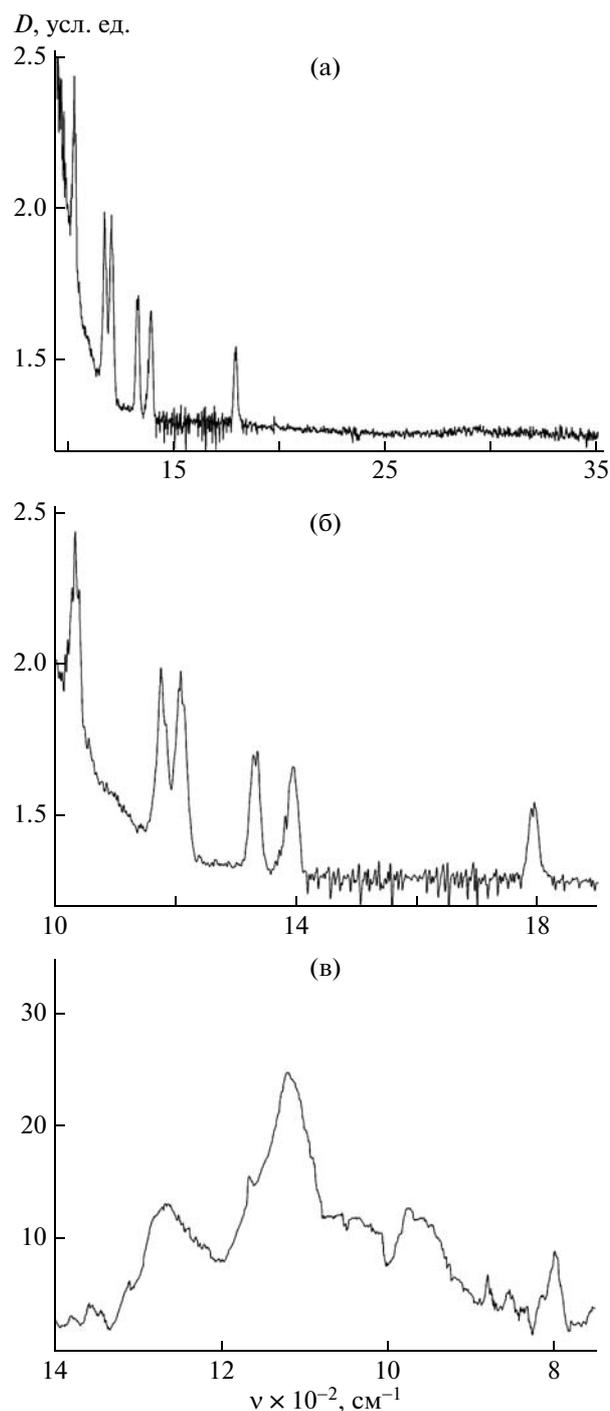


Рис. 1. ИК-спектры ГФП и полимерной пленки, нанесенной из паров ГФП методом E-VDP. а, б – спектры поглощения газообразного мономера при давлении 2 гПа и разных масштабах по оси абсцисс; в – спектр зеркального отражения пленки полимера толщиной около 0.5 мкм на кремнии.

страда сравнительно крупных (размером несколько микрон) глобул полимера. По этой причине нанесение однородных тонких пленок проводили при более низком давлении.

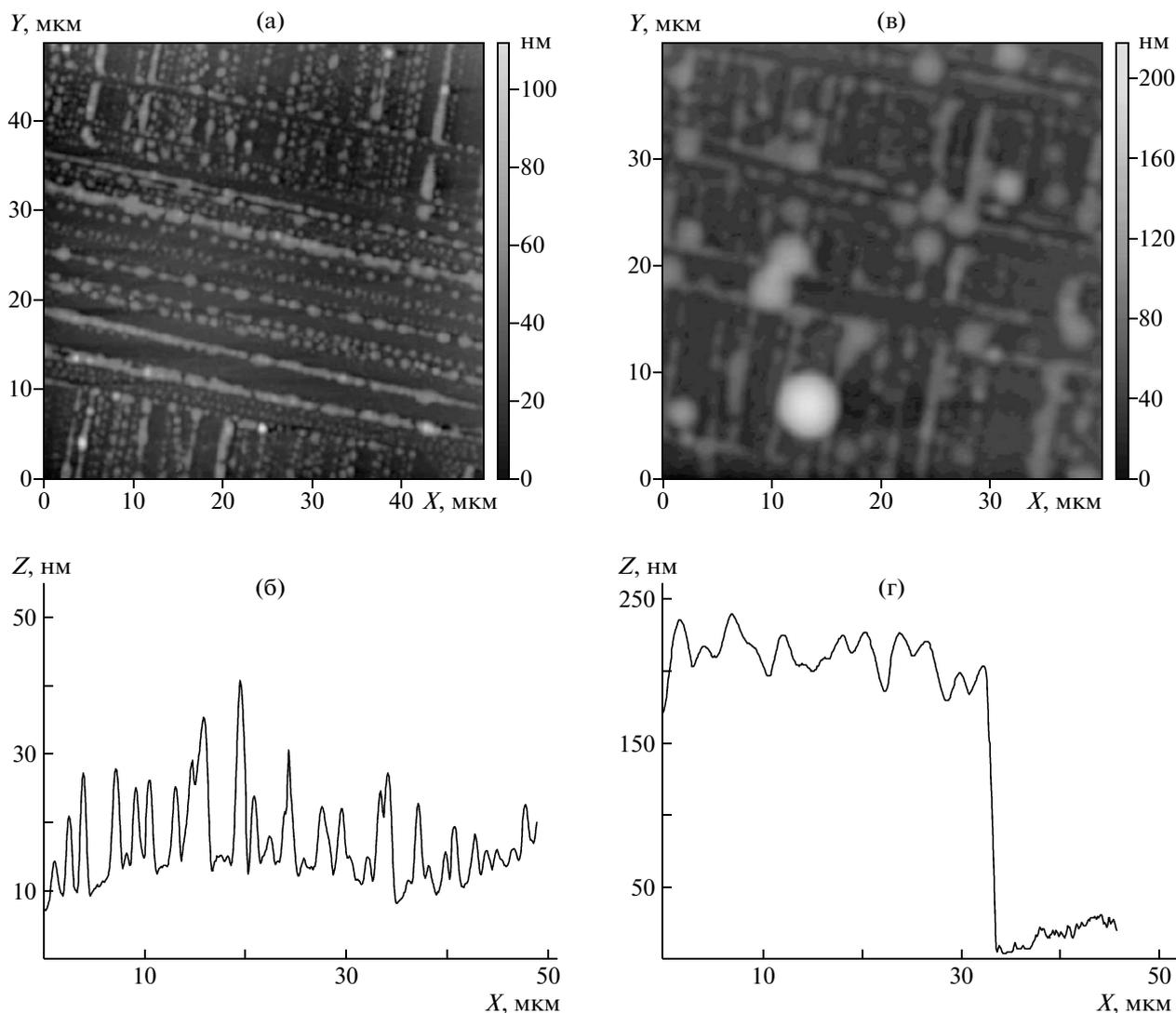


Рис. 2. Изображение в сканирующем силовом микроскопе полимерной пленки, нанесенной из паров ГФП при низкой плотности тока (20 мкА/см^2). а – топография пленки при средней толщине около 70 нм ; б – профиль сечения той же пленки, что и на рис. 2а, по $Y = 2500 \text{ нм}$; в – топография пленки при средней толщине около 200 нм ; г – профиль сечения той же пленки, что и на рис. 2в, вблизи стенки царапины, показывающий толщину и сплошность пленки.

Обращает на себя внимание значительное различие в свойствах пленок, нанесенных при различной плотности тока i . Пленки, полученные при $i = 10\text{--}20 \text{ мкА/см}^2$ (тип I), являются хотя и твердыми, но пластичными, тогда как при $i = 100\text{--}150 \text{ мкА/см}^2$ формируются довольно жесткие, хрупкие пленки (тип II). О жесткости (пластичности) пленок судили по их механическим свойствам при нанесении царапины кончиком швейной иглы. Хрупкие пленки при нанесении царапины растрескиваются с хрустом, а края царапины содержат изломы, которые видны при наблюдении в оптическом или сканирующем силовом микроскопе. Кроме того, такие пленки рас-

трескиваются при нагревании. Всего этого не наблюдается для пластичных пленок, у которых края царапины содержат комочки полимера с плавными очертаниями.

На рис. 2а и 2б представлены полученные в сканирующем силовом микроскопе топография и профиль сечения сплошной пленки типа I на сравнительно ранней стадии роста – при средней толщине пленки около 70 нм . Видно, что пленка неоднородна и состоит из отдельных кластеров (доменов) каплеобразной формы, характерные размеры которых таковы: диаметр основания – порядка 1 мкм , высота в центре – $10\text{--}20 \text{ нм}$. Любопытно, что кластеры расположены не хаотич-



Рис. 3. Изменение толщины пленок ПГФП в зависимости от температуры прогрева в вакууме. Пленки нанесены при 20 (1) и 150 мкА/см² (2); начальная толщина пленки 170 и 970 нм.

но, а вдоль неких параллельных линий. Примерно такая же картина расположения полимерных кластеров (зародышей пленкообразования) наблюдается и на самых ранних стадиях формирования полимерного слоя, когда сплошная пленка еще не образовалась, и на более глубоких стадиях, когда средняя толщина сплошной пленки равна ~200 нм (рис. 2в и 2г).

Природа взаимодействий, формирующих указанную картину расположения полимерных кластеров, требует отдельного анализа. Учитывая диэлектрический характер формирующихся полимерных пленок, следует полагать, что важную роль играют процессы зарядки кластеров и соответствующие электростатические взаимодействия. Отметим, что аналогичную картину упорядоченного расположения полимерных кластеров мы наблюдали при нанесении методом E-VDP полимерных пленок из паров тетрафторэтилена и MMA. Более подробно это явление мы планируем рассмотреть в специальном сообщении.

Была изучена термостойкость пленок, полученных при высокой и низкой плотности тока. Данные по термостойкости пленок представлены на рис. 3. Видно, что пленки типа II имеют довольно высокую термостойкость — при 350°C уменьшение толщины пленок не превышает 20%. В то же время термостойкость пленок типа I низка: 20%-ное уменьшение толщины происходит уже при 190°C. Как уже отмечалось выше, пленки типа II являются жесткими и хрупкими. После нагревания до 300°C они растрескиваются (рис. 4). Можно полагать, что эти пленки про-

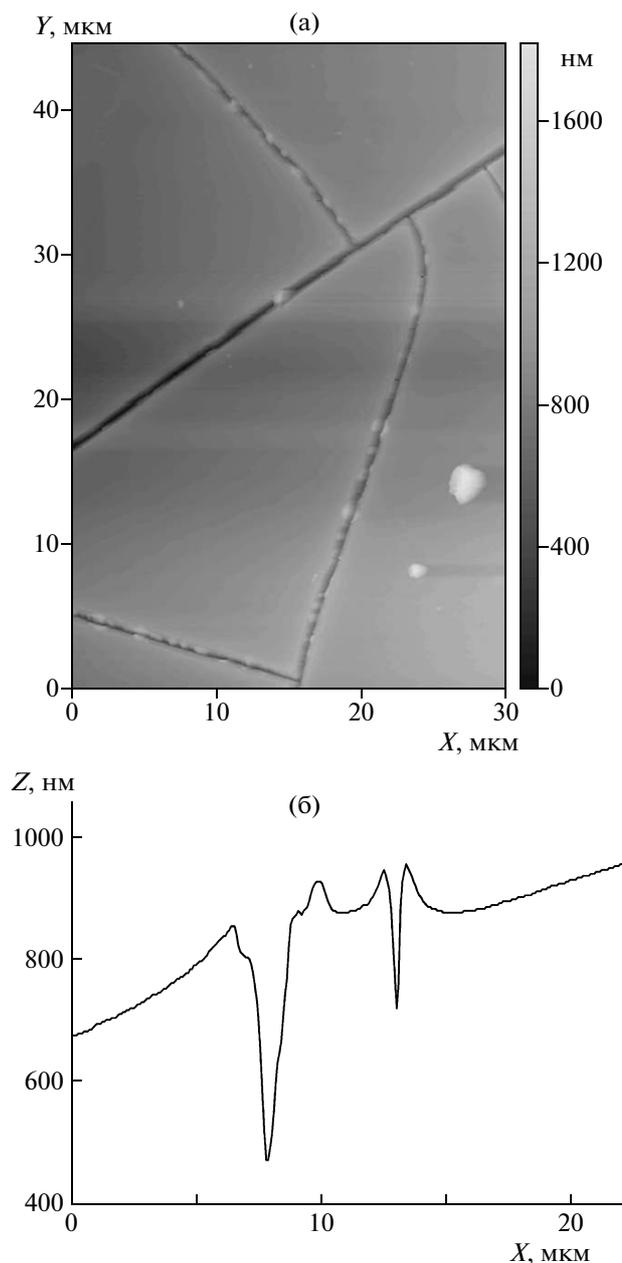


Рис. 4. Изображение в сканирующем силовом микроскопе полимерной пленки, нанесенной при высокой плотности тока (150 мкА/см²), после прогрева в вакууме при 300°C. а — топография; б — профиль сечения по Y = 2500 нм.

странственно сшиты с образованием жесткой трехмерной сетки.

Высокая пластичность пленок типа I обусловлена, по-видимому, тем, что они состоят из низкомолекулярного полимера, который при нагревании в вакууме сравнительно легко возгоняется, аналогично тому, как это имело место для пленок ПТФЭ, полученных нами ранее при низкой плотности тока (1–10 мкА/см²) [3]. Из данных по тем-

пературе возгонки (в соответствии с кривой I на рис. 3) можно приближенно оценить среднюю ММ полученного полимера: вероятно, она составляет несколько тысяч. Основными факторами, приводящими к образованию низкомолекулярного ПГФП, по нашему мнению, являются низкая концентрация адсорбированного мономера и его низкая константа роста в процессе радикальной полимеризации (подробнее см. ниже). Правда, в соответствии с литературными данными по радиолитическому сополимеризации ГФП с тетрафторэтиленом [6] образующиеся при нанесении пленок макромолекулы ПГФП, по-видимому, могут сшиваться из-за воздействия излучения. Однако для низкомолекулярного полимера эффективность такого сшивания должна быть весьма малой и не должна приводить к существенному увеличению ММ полимера и тем более к образованию пространственной трехмерной сетки.

Что касается полимерных пленок типа II, то изначально образующиеся при их синтезе макромолекулы должны иметь ММ, еще более низкую, чем при синтезе пленок типа I, поскольку, согласно законам радикально-цепной полимеризации [7], чем выше скорость инициирования полимерных цепей, определяемая в нашем случае более высокой плотностью тока, тем должна быть ниже ММ образующегося полимера (при прочих равных условиях). Однако при плотности тока 150 мкА/см^2 , вероятно, включается довольно мощный дополнительный фактор сшивания макромолекул по полирекомбинационному механизму, аналогично тому, как это происходит при нанесении методом E-VDP пленок из паров тетрафторэтилена [3] и метилметакрилата [8].

Рассмотрим далее вопрос о том, как полученные в данной работе данные соотносятся с имеющимися в литературе результатами по полимеризации ГФП.

Известно [6, 9–11], что при обычном давлении ГФП в отличие от большинства других фторомномеров не способен к цепной полимеризации под действием радикальных инициаторов или ионизирующего излучения и не образует твердых полимеров. В работе [9] было показано, что под действием ионизирующего излучения дозой до 1000 Мрад из ГФП образуются жидкие низкомолекулярные продукты (преимущественно димеры и тримеры). Радиационно-химический выход этих продуктов на 100 эВ поглощенной энергии очень мал (около 10), что не позволяет считать этот процесс цепным. Вопрос о причинах неспособности ГФП к цепной полимеризации дискуссионный. Рассматривается несколько возможных факторов: электростатическое влияние групп CF_3 , понижающее реакционную способность

двойной связи [10]; стерический фактор, связанный с экранированием двойной связи группами CF_3 [10]; ингибирующее влияние продуктов, возникающих на ранних стадиях процессов, в частности, димеров ГФП [11]. Твердые полимеры ГФП удастся получить лишь при высоком давлении и температуре (10^4 атм при $100\text{--}230^\circ\text{C}$) [10], а также под действием катализаторов Циглера–Натта [12].

Полученные в настоящей работе результаты не вполне согласуются с имеющимися литературными данными: во-первых, наносимые методом E-VDP из паров ГФП пленки сформированы из твердого, хотя и низкомолекулярного полимера, несмотря на то, что концентрация мономера в реакционной зоне (в адсорбционном слое на поверхности субстрата [3, 13]) невелика и, по-видимому, не превышает 0.1 монослоя; во-вторых, процесс формирования пленок протекает с довольно высокой скоростью (близкой к скорости формирования полимерных пленок из тетрафторэтилена или MMA при том же давлении паров в газовой фазе), что, вероятно, указывает на цепной механизм полимеризации. Более глубокий анализ процессов формирования пленок в условиях наших экспериментов требует дополнительных исследований.

Таким образом, в данной работе показана возможность нанесения методом E-VDP из паров ГФП тонких фторуглеродных пленок с различными свойствами. Такие пленки, в принципе, могут использоваться в качестве межслоевой изоляции в производстве интегральных схем. Однако они, по-видимому, не имеют особых преимуществ по сравнению с пленками из сшитого ПТФЭ, получаемыми методом E-VDP из паров тетрафторэтилена [3]. С научной и практической точек зрения определенный интерес может представить нанесение рассматриваемым методом фторуглеродных пленок на основе сополимеров ТФЭ с ГФП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М.А., Жихарев Е.Н., Спиринов А.В., Кальнов В.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 45.
2. Брук М.А., Жихарев Е.Н., Спиринов А.В., Кальнов В.А., Кардаш И.Е., Телешов Э.Н. Пат. 2190628 Россия // Б.И. 2002. № 28.
3. Брук М.А., Жихарев Е.Н., Волегова И.А., Спиринов А.В., Телешов Э.Н., Кальнов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1566.
4. Shamiryani D., Abell T., Iacopi F., Maex K. // Materials Today. 2004. V. 7. № 1. P. 34.

5. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ. / Под ред. В.М. Чулановского. М.: Химия, 1969.
6. Фторполимеры / Под ред. Л. Уолла. М.: Мир, 1975. Гл. 11.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Химия, 1966.
8. Брук М.А., Spirin A.V., Volegova I.A., Zhikharev E.N., Kal'nov V.A., Godovsky Yu.K. // Proc. SPIE. Bellingham, USA, 2006. V. 6260. P. 62600J-1.
9. Скобина А.И., Волкова Е.В. // Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966. С. 126.
10. Lowry R.E., Brown D.W., Wall L.A. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 9. P. 2229.
11. Аллаяров С.Р., Ким И.П., Баркалов И.М., Ильин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 761.
12. Sianesi D., Caporiccio G. // Makromol. Chem. 1963. В. 60. S. 213.
13. Брук М.А., Павлов С.А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия, 1990.

УДК 541(64+49):546.56

ВЗАИМНОЕ УСИЛЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ, ПОЛИАКРИЛОВУЮ КИСЛОТУ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ¹

© 2010 г. Г. Ю. Остаева, И. М. Паписов, Е. Д. Селищева, Д. Е. Арбузов

*Московский автомобильно-дорожный институт
(Государственный технический университет)
125319 Москва, Ленинградский пр., 64*

Поступила в редакцию 15.04.2009 г.

Принята в печать 11.08.2009 г.

Показано, что нестехиометрические интерполимерные комплексы высокомолекулярной полиакриловой кислоты и ПЭГ разных ММ являются более эффективными стабилизаторами золей меди, чем каждый из компонентов комплекса в отдельности. Это следует из сопоставления размеров наночастиц меди в золях, формирующихся при восстановлении ионов меди(II) в растворах полиакриловой кислоты, ПЭГ и их смесей, а также из повышенной устойчивости золей, защищенных интерполимерным комплексом, к агрегации и окислению частиц металла. В формировании тройных комплексов, включающих наночастицы меди, полиакриловую кислоту и ПЭГ, способны принимать участие цепи ПЭГ гораздо меньшей длины, чем это необходимо для образования соответствующего интерполимерного комплекса в отсутствие наночастиц. На основании совокупности экспериментальных данных сделан вывод, что в тройных комплексах, включающих наночастицы меди и оба полимера, имеет место взаимное усиление комплексообразующих свойств компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

При восстановлении ионов металлов или их комплексов в растворах подходящих полимеров образуются золи, в которых наночастицы металла защищены от агрегации и окисления макромолекулярными экранами. В обзорах [1–3] приведено множество примеров синтеза подобных металлических золей, условий их получения, а также свойства и области применения. Разработаны [4–6] теоретические основы кооперативных нековалентных взаимодействий макромолекул с наночастицами и псевдоматричного синтеза наночастиц новой фазы, формирующейся в полимерных растворах. В частности, была установлена связь размеров наночастиц в золях, получаемых таким способом, с концентрацией полимера, температурой и энергией взаимодействия макромолекул с поверхностью наночастиц (при прочих равных условиях, чем сильнее это взаимодействие, тем меньше размер растущей наночастицы, при котором она экранируется макромолекулой и прекращает свой рост).

Если растущие наночастицы оказываются в растворе смеси двух полимеров, способных кооперативно взаимодействовать с поверхностью наночастиц, то такие системы могут вести себя по-разному. При отсутствии взаимодействия между макромолекулами полимеров наночастицы могут либо распределяться между полимерными цепями разного строения, либо избирательно связываться с цепями одного из этих полимеров [7, 8]. Если же макромолекулы способны взаимодействовать друг с другом с образованием интерполимерного комплекса (ИПК), то, в принципе, возможно формирование тройных комплексов, включающих наночастицы и цепи двух полимеров, которые связаны друг с другом в ИПК. Необходимое условие устойчивости водных золей таких комплексов – достаточно хорошая растворимость ИПК. Данному условию отвечают нестехиометрические ИПК, состоящие из длинных цепей одного из полимеров (находящегося в избытке) и более коротких цепей второго полимера. Такие ИПК фактически являются амфифильными блок-сополимерами, поскольку они включают свободные гидрофильные фрагменты цепей высокомолекулярного полимера и гидрофобные фрагменты собственно ИПК. Полагают [9], что существенную роль в стабилизации золей металлов играют гидрофобные взаимодействия макромолекул полимерного протектора с поверх-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00213).

E-mail: papisov@chem.madi.ru (Паписов Иван Михайлович).

ностью металлических наночастиц. В работах [10, 11] было показано, что полимерные протекторы, в молекулы которых введен гидрофобный блок, превосходят обычные полимеры по способности стабилизировать металлические наночастицы. Поэтому можно ожидать, что благодаря амфифильной природе нестехиометрические ИПК окажутся эффективными стабилизаторами золей металлов.

Ранее в работе [11] на основании результатов исследования продуктов восстановления ионов меди в водных растворах полиакриловой кислоты (ПАК), плуроников и смесей указанных полимеров был сделан вывод о том, что в растворах смесей ПАК и плуроников растущие наночастицы меди экранируются интерполимерным комплексом этих полимеров. Было высказано предположение, что в комплексе с наночастицами меди устойчивость ИПК плуроник–ПАК повышается. Однако однозначная трактовка полученных данных была затруднена из-за наличия гидрофобных ПП-блоков в макромолекулах плуроников, которые могли вносить определенный вклад в стабилизацию комплексов наночастиц с ИПК.

В настоящей работе в качестве модели для исследования особенностей золей наноконкомпозитов, включающих ИПК и наночастицы металла (меди), нами выбран нестехиометрический ИПК, включающий высокомолекулярную ПАК и относительно низкомолекулярный ПЭГ. Интерполимерный комплекс ПАК–ПЭГ достаточно хорошо изучен, зависимость его устойчивости от ММ “олигомера” ПЭГ известна [12–15]. Составу стехиометрического комплекса ПАК–ПЭГ соответствует эквимольное соотношение мономерных звеньев этих полимеров в комплексе. При осново-мольных соотношениях ПАК : ПЭГ больше единицы (при избытке ПАК) нестехиометрический ИПК хорошо растворим, так как относительно короткие цепи “олигомера” распределяются между длинными цепями ПАК практически равномерно [16]. Преимущество использования ПЭГ в качестве компонента ИПК состоит также в доступности узких фракций ПЭГ в широком интервале ММ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч. (“Реахим”, Россия), хлорид калия квалификации х.ч. (“Реахим”, Россия), глицин (“Reanal”, Венгрия), ПАК с $M_n = 250 \times 10^3$ и поли-N-винилпирролидон (ПВП) с $M_n = 58 \times 10^3$ (“Sigma-Aldrich”, США), ПЭГ с М 600–40000 (“Ferkak”, Германия), поли-1,2-диметил-5-винилпирридиний метилсульфат (торговая марка **КФ**) с $M_n = 2.5 \times 10^6$ в виде 40%-ного водного раствора использовали без дополнительной очистки.

Гидразинборан с температурой плавления 61°C , применяемый в качестве восстановителя [17], дополнительной очистке не подвергали. Восстановление ионов металла проводили по методу [18]. Для этого к определенному количеству бидистиллированной воды добавляли требуемое количество растворов сульфата меди и полимеров. Затем при интенсивном перемешивании вводили необходимое количество восстановителя. Концентрация ионов меди в реакционной среде составляла 0.001 моль/л, гидразинборана 0.003 моль/л, ПАК 0.1 г/дл; соотношение полимеров [ПАК] : [ПЭГ] = 5. Реакционную смесь выдерживали при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ до завершения реакции восстановления (прекращение выделения пузырьков газа и стабилизация рН).

Размер наночастиц металла определяли с точностью 0.5 нм, используя просвечивающую электронную микроскопию (JEM-1011 (“Jeol”, Япония) с цифровой камерой “Gatan” (США), работающей под управлением программы Digital micrograf). Электронные микрофотографии частиц дисперсной фазы получали при увеличении 100000 (длина камеры 80 см, ускоряющее напряжение 80 кВ). Образцы готовили нанесением капли золя на подложку из формвара, удалением избытка жидкости фильтровальной бумагой с последующим высушиванием.

Электрофорез золей осуществляли в приборе Рабиновича–Фодиман с медными электродами в 0.1 М растворе CuSO_4 . В качестве боковой жидкости в приборе использовали буферные растворы на основе глицина и хлорида калия (0.01 моль/л) с тем значением рН, которое практически не отличалось от рН исследуемого золя. Напряжение 300–400 В, поддерживаемое с помощью стабилизированного блока питания, соответствовало напряженности электрического поля 5 В/см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получить тройной комплекс, включающий наночастицы металла и макромолекулы двух complementary полимеров, способных взаимодействовать друг с другом с образованием ИПК, можно двумя путями: восстановлением ионов металла в растворе смеси двух полимеров и восстановлением ионов металла в растворе одного из компонентов ИПК с последующим добавлением к образовавшемуся продукту второго компонента. Так как способов реализации второго пути два, то и характер конечного продукта (в первую очередь, размер наночастиц) может зависеть от того, в присутствии какого из двух полимеров осуществляли синтез наночастиц. Разумеется, второй путь приведет к получению ожидаемого результата, если полимер, в присутствии которого проводится восстановление, способен взаимо-

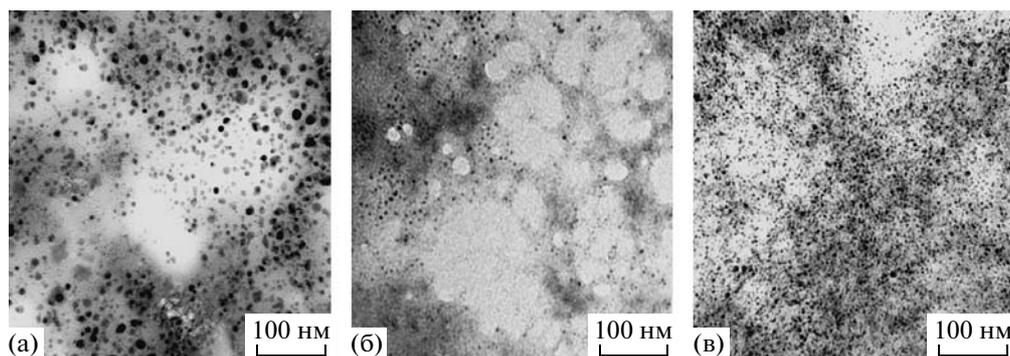


Рис. 1. Электронные микрофотографии золей меди, полученных в водных растворах ПАК (а), при добавлении ПАК к осадку, сформированному в процессе восстановления ионов меди в растворе ПЭГ (б), в растворе смеси ПАК и ПЭГ (в).

действовать с формирующимися наночастицами металла и стабилизировать их.

Восстановление ионов Cu^{2+} в растворах ПАК сопровождается образованием золей [11]. Оказалось, что размер наночастиц меди в этих золях и их устойчивость к агрегации и окислению зависит от степени ионизации ПАК и исходной концентрации ионов меди (при данной концентрации полимера). Результаты подробного исследования в этом направлении выходят за рамки данного сообщения и будут опубликованы отдельно. Так как интерполимерный комплекс ПАК–ПЭГ устойчив только в кислых средах [12, 13], то в настоящей работе восстановление ионов меди проводили при значениях $\text{pH} < 7$, создаваемых за счет диссоциации карбоксильных групп ПАК. В результате восстановления pH среды изменялось незначительно благодаря буферным свойствам указанного полимера. Соотношение концентраций ПАК и ионов меди подбирали так, чтобы все ионы Cu^{2+} были связаны с карбоксильными группами полимера (полоса поглощения в области 700 нм).

Средний диаметр наночастиц меди в золях, полученных в таких условиях, равен около 10 нм (рис. 1а). Устойчивость золей к агрегации и окислению металла сравнительно невысока (табл. 1).

В работе [10] сообщалось, что восстановление ионов Cu^{2+} в растворах ПЭГ независимо от ММ полимера сопровождается образованием черного осадка, в котором происходит достаточно быстрое окисление частиц меди. Данный факт был истолкован как указание на слабое экранирование поверхности наночастиц меди цепями ПЭГ. Исходное соотношение концентраций ионов меди и полимера (ζ , моль/осново-моль) в экспериментах было равно 1 : 2. Однако в результате более подробного исследования было установлено, что в осадках, полученных при более низких значениях ζ , стабилизированные полимером частицы металла характеризуются значительно более высокой устойчивостью к окислению, которая увеличивается с возрастанием молекулярной массы ПЭГ (табл. 2). Не исключено, что при больших значениях ζ полимера оказывается недостаточно для

Таблица 1. Свойства золей меди, полученных в системах ПАК и ПЭГ

Система	Средний диаметр наночастиц, нм (± 0.5)	Устойчивость к окислению, месяцы	$[\text{Cu}^{2+}]$ в дисперсионной среде через 2 месяца, %
ПАК–Cu	10.0	до 1	70–98
ПЭГ ₆₀₀ –Cu + ПАК*	4.1	–	–
ПЭГ ₄₀₀₀₀ –Cu + ПАК*	5.9	–	–
(ПЭГ ₆₀₀ + ПАК)–Cu**	3.6	до 12	–
(ПЭГ ₁₀₀₀ + ПАК)–Cu**	3.1	до 12	–
(ПЭГ ₃₀₀₀ + ПАК)–Cu**	3.6	до 12	–
(ПЭГ ₆₀₀₀ + ПАК)–Cu**	3.5	до 12	3
(ПЭГ ₁₅₀₀₀ + ПАК)–Cu**	3.1	до 12	–
(ПЭГ ₄₀₀₀₀ + ПАК)–Cu**	3.4	до 12	–

* ПАК добавлена к осадкам, образованным в присутствии ПЭГ.

** Золи, полученные восстановлением Cu^{2+} в растворе смеси ПЭГ–ПАК.

эффективного экранирования всех частиц металла. Таким образом, способность цепей ПЭГ экранировать наночастицы меди довольно высока, хотя и несколько ниже, чем цепей плуроников [11]. Последнее, по-видимому, следует отнести за счет амфифильной природы плуроников из-за наличия в их цепях гидрофобных ПП-блоков. Отметим, что стабильные осадки, полученные в присутствии ПЭГ и плуроников, ведут себя аналогичным образом, если их поместить в раствор ПАК. Как и в случае с плурониками, наблюдается частичный переход частиц меди из осадка в дисперсионную среду и образование золя (средний размер этих частиц 5.0 ± 0.5 нм, рис 1б). Это определенно вызвано образованием тройного комплекса, включающего наночастицы меди и оба полимера, а не замещением цепей ПЭГ на цепи ПАК в защитных экранах наночастиц (во-первых, комплекс ПАК с наночастицами меди устойчив при существенно большем размере этих наночастиц, и, во-вторых, ПВП и КФ, которые взаимодействуют с наночастицами меди сильнее, чем ПАК, неспособны “вытаскивать” наночастицы из осадка). Поскольку ПАК “вытаскивает” из осадка не все частицы меди, судить о размере этих частиц в осадке комплекса ПЭГ–Cu не представляется возможным.

Восстановление ионов Cu^{2+} в растворах смесей ПАК и ПЭГ приводит к образованию золь с средним размером частиц меди 3–4 нм (рис. 1в), устойчивость которых к агрегации и окислению значительно выше, чем частиц, полученных в растворах каждого из полимеров в отдельности (табл. 1, 2). Это можно объяснить только тем, что в экранировании поверхности наночастиц, формирующиеся в процессе восстановления, принимают участие оба полимера. Согласно концепции псевдоматричного синтеза наночастиц, контролируемого макромолекулами, малый размер наночастиц металла в золях указывает на сильное взаимодействие их поверхности с полимерным протектором [5, 6, 19]. Логично предположить, что таким протектором является амфифильный интерполимерный комплекс ПАК–ПЭГ. Однако, как известно [12, 15], при большой длине цепей ПАК эти ИПК в водной среде устойчивы только если молекулярная масса ПЭГ больше 4000 (соответствующие эксперименты, на основании которых сделан данный вывод, были нами воспроизведены). Устойчивые же золи с малым размером наночастиц образуются в растворах смесей ПАК и ПЭГ даже при значительно более низких ММ последнего (табл. 1). Это могло бы означать, что взаимодействие комплекса ПАК–ПЭГ с наночастицами меди приводит к существенному увеличению устойчивости ИПК и как результат – к значительному уменьшению “критической” длины цепей ПЭГ, при которой образование ИПК становится возможным (связь “критической”

Таблица 2. Характеристики продуктов реакции восстановления меди в воде и в водных растворах ПЭГ

Система	Устойчивость к окислению, месяцы	$[\text{Cu}^{2+}]$ в дисперсионной среде через 2 месяца, %
$\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}$ (без ПЭГ)	0.1	–
ПЭГ ₁₀₀₀ –Cu	>3	35
ПЭГ ₃₀₀₀ –Cu	>3	30
ПЭГ ₆₀₀₀ –Cu	>3	25
ПЭГ ₁₅₀₀₀ –Cu	>3	22
ПЭГ ₄₀₀₀₀ –Cu	>3	20

длины цепей наиболее низкомолекулярного компонента с термодинамической устойчивостью ИПК рассматривается в работах [12–15]).

Если последнее предположение верно, то должно наблюдаться аналогичное уменьшение “критической” длины цепей ПЭГ при их взаимодействии с ПАК, экранирующей медные наночастицы. Действительно, из табл. 1 видно, что после добавления ПЭГ к золю меди, полученному восстановлением ионов меди в растворе ПАК, устойчивость частиц металла к агрегации и окислению заметно увеличивается, причем это происходит и при использовании ПЭГ с ММ значительно ниже “критической” величины. На взаимодействие ПЭГ с частицами золя указывает также увеличение электрофоретической подвижности частиц этого золя после добавления к нему ПЭГ. Данный эффект связан с тем, что взаимодействие высокомолекулярных поликарбоновых кислот с ПЭГ в водных средах сопровождается гидрофобизацией и компактизацией молекулярных клубков поликислот [15]. Увеличение электрофоретической подвижности наблюдалось для всех, в том числе низкомолекулярных, образцов ПЭГ.

Из совокупности приведенных данных следует, что в системе, включающей ПАК, ПЭГ и наночастицы меди, имеет место взаимное усиление комплексобразующих свойств компонентов. С одной стороны, интерполимерный комплекс ПАК–ПЭГ взаимодействует с наночастицами меди сильнее и лучше их экранирует, чем отдельно взятые полимерные компоненты. На это определенно указывает малый размер наночастиц меди в золях, полученных в растворах смесей ПАК и ПЭГ, а также повышение стабильности золя ПАК–Cu после добавления к нему ПЭГ. С другой стороны, в результате взаимодействия наночастиц меди с комплексом ПАК–ПЭГ термодинамическая устойчивость этого ИПК возрастает, о чем свидетельствует значительное понижение “критической” длины цепей ПЭГ при образовании ИПК, экранирующего наночастицы.

Свойства тройных систем, включающих наночастицы и макромолекулы двух полимеров, способных взаимодействовать друг с другом с образованием нестехиометрического ИПК, могут оказаться уникальными по ряду причин. Во-первых, преимущество нестехиометрических ИПК перед обычными амфифильными полимерами блочного строения состоит в том, что состав ИПК (а значит, и их гидрофильно-гидрофобный баланс) легко регулировать, варьируя соотношение и ММ полимерных компонентов, а благодаря лабильности структуры ИПК они могут оказаться способными к самоподстройке к нанометровым объектам, с которыми взаимодействуют. Во-вторых, как показано в настоящей работе, при формировании тройного комплекса, включающего нестехиометрический ИПК и наночастицы, возможно взаимное влияние компонентов тройной системы на устойчивость их комплексов друг с другом. Наконец, чувствительность структуры и устойчивости ИПК к незначительным изменениям состава дисперсионной среды не может не отразиться на свойствах золь металлов, стабилизированных интерполимерными комплексами. Все это обеспечивает новые возможности при дизайне наноструктур различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. Tailored Metal Catalysts / Ed. by Y. Iwasawa. Tokyo: D. Reidel Publ. Comp., 1986. P. 87.
2. Hirai H., Toshima N. Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by J.C. Salamone. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 2. P. 1310.
3. Литманович О.Е. // Высокомолек. соед. С. 2008. Т. 50. № 7. С. 1370.
4. Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 562.
5. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.
6. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.
7. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 100.
8. Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 1. С. 130.
9. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
10. Остаева Г.Ю., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 720.
11. Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паутов В.Д., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 6. С. 1102.
12. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
13. Baranovskiy V.Yu., Litmanovich A.A., Papisov I.M., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 969.
14. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton; New York: CRC Press, 1996. V. 6. P. 4457.
15. Паписов И.М., Кабанов В.А., Осада Е., Лескано-Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
16. Паписов И.М., Барановский В.Ю., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 18. № 9. С. 2104.
17. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969.
18. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
19. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.

УДК 541.64:537.3

АНИЗОТРОПНЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕР-СИЛИКАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА¹

© 2010 г. А. В. Семаков*, А. А. Шабеко*, С. Г. Киселева*, А. В. Орлов*,
А. В. Ребров*, Ю. М. Королев*, Г. П. Карпачева*, В. Н. Кулезнев**, В. Г. Куличихин*

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

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

Поступила в редакцию 30.07.2008 г.

Принята в печать 29.12.2008 г.

Разработаны способы создания анизотропных электропроводящих композиционных материалов на основе полианилина и Na-монтмориллонита, полученных методами пограничной и интеркаляционной полимеризации анилина, а также механическим смешением. Показано, что при плоско-параллельном сжатии твердых и пластифицированных дисперсий достигается преимущественно планарная упорядоченность анизометричных частиц глины с адсорбированным или интеркалированным полимером, в результате чего формируются нанокomпозиты с анизотропной электропроводностью. В полученных полимер-силикатных пленках показатель анизотропии электрической проводимости достигает 6×10^3 .

Полианилин (ПАНИ) как электропроводящий полимер со стабильными электрическими характеристиками занимает особое место среди полисопряженных систем. Дело в том, что процесс окислительной полимеризации анилина позволяет, варьируя условия синтеза, получать полимеры и сополимеры с различной химической структурой, предопределяющей комплекс физико-химических характеристик. Это обеспечивает широкий диапазон областей его применения: в газоразделительных мембранах, в качестве сорбентов, химических и биосенсоров, защитных электромагнитных экранов, антистатического, электродного, антикоррозионного, электрохромного материала и др. Однако высокая жесткость полимерной цепи и сильное межмолекулярное взаимодействие препятствуют его переходу в вязкотекучее состояние и приводят к тому, что ПАНИ не растворим в большинстве органических растворителей. Таким образом, получение профильных изделий из ПАНИ осложнено и является серьезным препятствием для его практического применения.

В этой связи становится актуальным создание композиционных материалов на основе ПАНИ, что послужило толчком для разработки методов темплейтной, интеркаляционной и межфазной полимеризации анилина, позволяющих непосредственно в ходе синтеза получать материалы с ценными физико-химическими свойствами. В основе этих методов лежит реакция окислительной полимеризации анилина, протекающая в гетерофазной системе.

Метод “темплейтной” или матричной полимеризации анилина заключается в проведении процесса с использованием матрицы (темплейта), которая структурирует синтезируемый полимер. Так, в работе [1] синтез полианилина проводился в присутствии полиамидосульфокислот. Применение поликислот дает возможность придать полимеру новые свойства (например, растворимость в воде), улучшить существующие (пленкообразующие свойства, адгезию и т.д.), а также исключить дефекты молекулярной структуры ПАНИ, которые часто появляются при использовании обычных методов его получения.

В работе [2] описан метод пограничной полимеризации анилина, позволяющий получать тонкие бездефектные полианилиновые покрытия на поверхностях различной природы. Аналогичный подход применялся в работе [3] при создании электроактивных композиционных систем путем

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Государственных контрактов (№ 02.445.11.7212 от 05.09.2005 и 02.445.11.7273 от 09.06.2006) и Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-4676.2006.3, 2007).

E-mail: sav@ips.ac.ru (Семаков Александр Васильевич).

последовательной полимеризации анилина на поверхности пористых ПЭ-пленок. Получены композиты, обладающие высокой поверхностной и объемной электропроводностью: $\sigma_s = 4 \text{ См/см}$, $\sigma_v = 9 \times 10^{-7} \text{ См/см}$ и хорошими механическими свойствами.

Другой подход состоит в использовании полимерной матрицы, набухшей в среде мономера — анилина. Таким способом были получены электропроводящие композиты на основе промышленных пленок ПЭТФ и ПВХ [4]. В этих композициях полианилин иммобилизован преимущественно в поверхностном слое, что придает им высокую поверхностную проводимость и хорошие механические свойства.

Для создания полимерных смесей применяют полимеризацию мономеров в пористых матрицах, полученным холодной вытяжкой полимеров по механизму крейзинга. Такой подход активно развивается в работе [5]. Данным методом можно получать пористые полимерные матрицы с различной морфологией и параметрами пористой структуры и, следовательно, регулировать характер распределения и степень дисперсности электропроводящего компонента ПАНИ. В крейзованных матрицах ПАНИ образуется в виде сферических частиц, а не фибрилл, как при полимеризации анилина в свободном состоянии. Степень дисперсности ПАНИ при полимеризации в пористых матрицах выше, чем в “свободном” состоянии.

В течение последних двух десятков лет особое внимание привлечено к методам синтеза и исследования структуры электропроводящих нанокompозитов на основе ПАНИ в присутствии веществ, имеющих слоистую структуру [6–9]. Среди большого количества твердых слоистых частиц типа графита, двойных гидроксидов, металлических фосфатов и др. выделяются слоистые силикаты (глины): монтмориллониты $[M_x(Al_{2-x}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$ (ММТ) и гекториты $[M_x(Mg_{3-x}Li_x)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O]$. В приведенных формулах [M] — ионы металлов: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и т.д. Особенности слоистых силикатов — малый размер частиц, анизометричная форма, высокие адсорбционные свойства и развитая удельная поверхность — делают их важными компонентами при создании композиционных материалов. Слоевая структура и слабая сила взаимодействия между элементарными пластинами позволяют изменять межслоевое пространство глины при введении различных реагентов: солей, ионов металлов, органических растворителей или полимерных молекул. Слоистые силикаты, особенно Na-ММТ, широко используют для получения полимерных нанокompозитов, вводя электропроводящий полимер в межслоевое пространство глины [7, 10].

Анализ полного удельного сопротивления нанокompозитов ПАНИ–ММТ на переменном токе показал, что материал ведет себя как электронный проводник, проводимость которого зависит от отношения ПАНИ : ММТ [11]. Заполнение полимером межслоевых пространств глины контролировали, как правило, рентгенографическим методом, затем измеряли поверхностную электропроводность [9, 11–18].

Чтобы улучшить электрические свойства материала и условия его приготовления, часто используют модификацию как самого полимера, так и ММТ. Например, синтез проводящего ПАНИ в предварительно эксфолиированной сополимером стиролсульфоновой кислоты и аминостирола глине позволил получить эксфолиированный нанокompозит ПАНИ–Na-ММТ [16].

Существуют и другие способы изготовления подобных композиций. Так, в нанокompозиты полифуран–глина и политиофен–глина вводили анилин и осуществляли его полимеризацию. Были изучены морфология нанокompозитов до и после введения мономера, а также выполнены измерения электропроводности [17]. Для улучшения электропроводности использовали последовательное введение ПАНИ в слоистый силикат, увеличивая при этом электрическую проводимость на два–три порядка [8]. При полимеризации анилина в среде, содержащей Na-ММТ, получают композиты с проводимостью, достигающей 1.5 См/см [9].

Интересны свойства нанокompозиций на основе ПАНИ, полипиррола и синтетического силиката типа слюды. Интеркаляционная полимеризация анилина в таком силикате приводит к ярко выраженной анизотропии проводимости высокоориентированных многослойных пленок полианилина [18]. Поверхностная проводимость достигает 0.05 См/см , причем она оказывается в 10^5 раз выше проводимости в ортогональном направлении.

Цель данной работы — разработка способов получения анизотропных электропроводящих пленочных композиционных материалов на основе ПАНИ и Na-ММТ, полученных методами пограничной и интеркаляционной полимеризации анилина, а также механическим смешением, путем компактизации при плоскопараллельном сжатии твердых дисперсий (порошков).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов

В качестве объектов исследования были использованы композиты ПАНИ–Na-ММТ, полученные полимеризацией анилина *in situ* в межслоевых пространствах глины (табл. 1, образцы 1–5)

Таблица 1. Характеристика композитов ПАНИ–Na–ММТ, полученных полимеризацией анилина *in situ*

Образец, №	Условия удаления Na ⁺	Условия насыщения катионом анилина	Условия полимеризации	ПАНИ (мас. %), локализация	d ₀₁ , нм
1	—	15 г анилина: 10 г ММТ, 0.4 М HCl, 80°C, 4 ч	[анилин] = 0.016 моль/л, [анилин] : [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈] = 1, 0.1 М HCl, 0°C, 8 ч	3.1, межслоевые пространства ММТ	1.32
2	1 М HCl, 80°C, 4 ч	15 г анилина: 10 г ММТ, 0.4 М HCl, 80°C, 4 ч	[анилин] = 0.016 моль/л, [анилин] : [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈] = 1, 0.1 М HCl, 0°C, 8 ч	4.5, межслоевые пространства ММТ	1.34
3	1М HCl, 80°C, 4 ч	10 г анилина: 10 г ММТ, нейтральная среда, 80°C, 4 ч	[анилин] = 0.016 моль/л, [анилин] : [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈] = 1; 0.1 М HCl, 0°C, 8 ч	7.5, межслоевые пространства ММТ	1.39
4	1 М HCl, 80°C, 4 ч	10 г анилина: 10 г ММТ, нейтральная среда, 20°C, 5 суток	[анилин] = 0.016 моль/л, [анилин] : [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈] = 1, 0.1 М HCl, 60°C, 4 ч	13.5, межслоевые пространства ММТ	1.38
5	1 М HCl, 80°C, 4 ч	15 г антралиловой кислоты: 10 г ММТ, нейтральная среда, 20°C, 1 сутки	[антралиловая кислота] = 0.016 моль/л, [антралиловая кислота] : [(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈] = 1, 0.1 М HCl, 0°C, 8 ч	15.8, межслоевые пространства ММТ	1.33
6	—	см. по тексту	см. по тексту	~20, поверхность частиц ММТ	1.32

и с преимущественной локализацией на поверхности частиц глины (образец 6).

Для интеркаляционного наполнения глины был использован поэтапный способ полимеризации анилина. На первом этапе из межслоевого пространства неорганической матрицы полностью удалялся катион Na⁺, который замещали протоном. Для этого образцы глины Na-ММТ обрабатывали 1 М соляной кислоты в течение 4 ч при 80°C с последующим декантированием раствора после многочасового отстаивания. Эту процедуру повторяли не менее пяти раз для обеспечения возможно полного удаления катионов натрия и избытка соляной кислоты.

На втором этапе синтеза нанокompозита мономер анилина внедряли в межслоевые пространства глины с целью получения максимально возможного содержания анилина. Образцы протонированного ММТ обрабатывали при 80°C 0.4 М раствором соляной кислоты, содержащим 10-кратный избыток анилина по сравнению с расчетным, при постоянном перемешивании в течение 4 ч (образец 2). Для увеличения содержания мономера в составе алюмосиликата был проведен эксперимент по внедрению катионов анилина в межслоевое пространство протонированного ММТ в отсутствие соляной кислоты при аналогичных условиях (образцы 3, 4). В обоих случаях избыток мономера удаляли декантированием раствора.

На последнем этапе проводили интеркаляционную полимеризацию анилина, добавляя к су-

спензии предварительно насыщенного мономером гидратированного алюмосиликата раствор персульфата аммония в 0.1 М HCl. Реакционную смесь тщательно перемешивали на протяжении 8 ч при температуре 0–2°C.

В качестве мономера интеркаляционной полимеризации может быть использован не только анилин, но и ряд его производных. С точки зрения максимально возможного включения полимерных структур в межслоевое пространство неорганической матрицы представляют интерес мономеры с кислотными функциональными группами, способными координироваться с полярными группами алюмосиликата. С этой целью в качестве мономера интеркаляционной полимеризации была использована антралиловая кислота (образец 5).

В результате интеркаляционной полимеризации анилина были получены композиты с содержанием ПАНИ 3–15 мас. %.

Образец 6 с преимущественной локализацией ПАНИ на поверхности частиц ММТ получали в два этапа, минуя стадию удаления катиона Na⁺. На первом этапе: алюмосиликат насыщали анилином, глину распускали в дистиллированной воде при 80°C в течение 3 ч; после охлаждения раствора добавили анилин (0.02 моль/л) и 0.5 М HCl, продолжая перемешивать. На втором этапе: при охлаждении раствора до 0°C проводили полимеризацию анилина в течение ~8 ч; смесь отфильтровывали и отмывали от остатков мономера

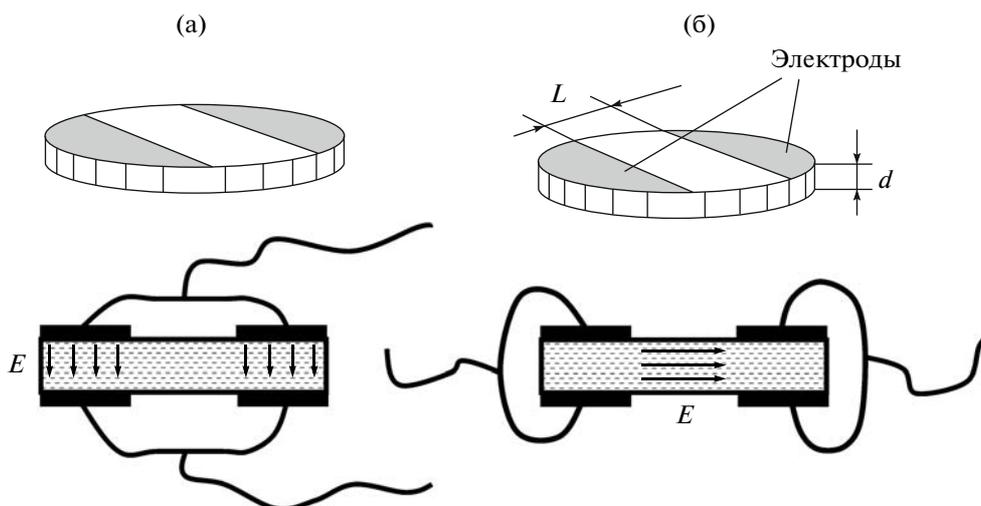


Рис. 1. Конфигурация электродов (E) для измерения поперечной (а) и продольной (б) объемной проводимости образцов.

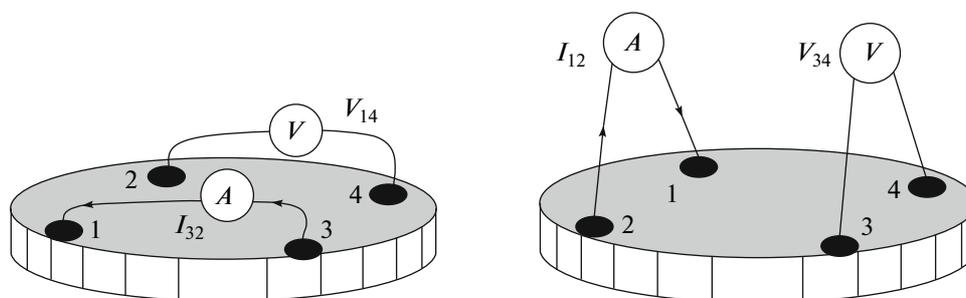


Рис. 2. Измерение поверхностной проводимости четырехточечным методом.

большим количеством кислого раствора (0.5 М HCl), затем сушили под вакуумом. Содержание полианилина в композите составило ~20 мас. %.

Для сравнения были приготовлены механические смеси ПАНИ и Na-ММТ с содержанием электропроводящего полимера 5–100 мас. %.

Композиционные материалы, полученные интеркаляционной и пограничной полимеризацией, представляли собой темно-зеленый порошок. Для приготовления электропроводящей керамики порошок перетирала в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния (размер частиц — десятки микрометров). Из порошка были изготовлены диски диаметром 20 мм и толщиной 1 мм путем прессования при давлении 300 атм, температуре 20°C и времени формования 30 мин.

Механические смеси Na-ММТ и ПАНИ готовили из высушенных в вакуумном шкафу порошков компонентов путем смешивания и последующего прессования в тех же условиях, что и композиции, полученные путем синтеза ПАНИ в среде глины.

Измерение электропроводности

Для измерения электропроводности композитов на поверхность таблеток наносили алюминиевые электроды методом вакуумного напыления. В данной работе предложена конфигурация электродов (рис. 1), позволяющая измерять на одном образце продольную σ_{par} и поперечную σ_{ort} составляющие проводимости. Это достигается путем коммутации в измерительной цепи соответствующих пар электродов, выполненных в виде круговых сегментов. При объединении верхних и нижних сегментов образуется пара электродов для измерения поперечной проводимости образца. При объединении левой и правой пар сегментов получается конфигурация из двух электродов, предназначенная для измерения продольной проводимости образца (рис. 1б). При этом важно соблюсти геометрию электродов, когда толщина образца d существенно меньше расстояния между параллельными сторонами круговых сегментов L . Во всех опытах отношение $L : d$ было не менее 8.

Электропроводность на постоянном токе измеряли методом амперметра и вольтметра. В качестве измерителя тока и напряжения использован электрометрический усилитель У5-11. Электропроводность на переменном токе измеряли мостом переменного тока Е7-22 на частоте 1000 Гц.

Для измерения поверхностной проводимости использовали четырехточечный метод Van der Pauw [19] с конфигурацией и формой электродов, приведенной на рис. 2. В качестве электродов использовали электропроводящий полимер Вау-трон-Р фирмы “Bayer GmbH” (Германия). Измерителем тока и напряжения служил электрометр У5-11.

Рентгеноструктурные исследования

Интеркаляционное наполнение и ориентацию частиц глины контролировали рентгенографическим методом. Исследования проводили на установке с вращающимся медным анодом RU-200 Rotaflex фирмы “Rigaku” (Япония) в режиме прохождения и на автоматическом дифрактометре ДРОН-2 в режиме отражения. Использовали излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 0.1542$ нм. Для получения двумерных картин дифракции в больших углах пользовались двухкоординатным позиционно-чувствительным детектором GADDS фирмы “Bruker AXS” (Германия) с плоским графитовым монохроматором, установленным на первичном пучке. Положение, а также полуширину рефлексов измеряли с помощью специализированного программного обеспечения EVA Diffrac plus. Съемка образцов велась при ориентации плоскости тонких пластин вдоль и поперек пучка рентгеновского излучения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При наполнении межслоевого пространства частиц Na-ММТ электропроводящим ПАНИ возникает локальная слоевая полимерная структура, проводимость которой в направлении слоя может значительно превосходить проводимость в ортогональном направлении. Однако в композите, состоящем из множества хаотически ориентированных микрочастиц, реализовать в макромасштабе анизотропный электропроводящий материал невозможно.

Для получения анизотропного электропроводящего композита на основе ПАНИ и Na-ММТ необходимо создание условий преимущественной ориентации частиц глины, что может быть реализовано в условиях сжатия гетерогенной среды в узком зазоре между плоскими поверхностями, т.е. методом прессования. При этом в объеме материала возникает сложнапряженное состо-



Рис. 3. Треки частиц при плоскопараллельном сжатии модельной системы полиизобутилен–ММТ.

яние, характеризующееся наличием сдвиговых и нормальных напряжений. Поскольку частицы имеют трансляционные и вращательные степени свободы, то действие напряжений будет стимулировать радиальное “течение” дисперсии, сопровождаемое ориентацией плоских частиц в направлении сдвига.

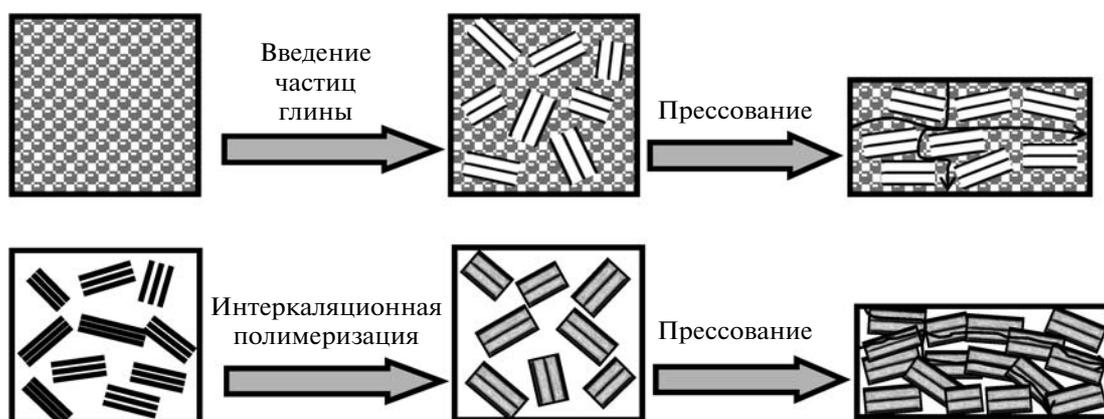
Такое течение можно наблюдать на модельной системе – прозрачном низкомолекулярном полиизобутилене, наполненном частицами Na-ММТ. Съемку двулучепреломляющих частиц Na-ММТ, выполняющих роль индикаторов течения (трассеров), проводили с помощью оптического микроскопа в поляризованном свете с фиксированной экспозицией. На микрофотографии (рис. 3) хорошо видны треки частиц Na-ММТ, соответствующие радиальному распределению напряжений сдвига среды при плоскопараллельном сжатии.

В результате “течения” твердой дисперсии может быть достигнута стадия упорядочения частиц ПАНИ–ММТ, при которой образуется зона контактов, обеспечивающая эффективный транспорт носителей заряда от частицы к частице в направлении преимущественной ориентации.

Аналогичный механизм упорядочения частиц глины может быть реализован для механических смесей ПАНИ–ММТ. При сжатии смеси двух твердых дисперсий создаются условия пластической деформации (растекания) квазисферических электропроводящих частиц ПАНИ и планарной ориентации диэлектрических ча-

стиц ММТ. В этом случае слои проводящих частиц, при малой их концентрации, образуют каналы проводимости. Таким путем могут быть получены материалы с анизотропной проводимостью.

Изложенные подходы показаны на схеме, поясняющей процесс прессования (формования) образцов в стесненном пространстве.



С целью идентификации слоевых электропроводящих структур были проведены рентгенографические измерения межплоскостных расстояний в Na-ММТ, модифицированном ПАНИ. Они показывают (табл. 1), что межплоскостные расстояния увеличены по сравнению с исходным обезвоженным Na-ММТ (0.96 нм) на величину, сопоставимую с размером молекулы бензола (0.34 нм). Это подтверждает интеркаляционный механизм полимеризации анилина с однослойной укладкой макромолекул ПАНИ в межслоевых пространствах Na-ММТ. Отметим, что для образца б, полученного методом пограничной полимеризации, межплоскостные расстояния также увеличены (1.32 нм), что указывает на частичное присутствие интеркалированного ПАНИ. Таким образом, все образцы, полученные полимеризацией *in situ*, представляют собой материалы с чередующимися диэлектрическими и проводящими слоями.

Для оценки характера упорядочения частиц ММТ в плоскости сжатия была выполнена торцевая рентгенографическая съемка образцов механической смеси с 10%-ным содержанием ПАНИ и композитов ПАНИ–Na-ММТ, полученных пограничной (образец б) и интеркаляционной полимеризацией анилина (образец 2).

На рис. 4 виден базальный рефлекс глины (показан стрелкой). У всех исследуемых образцов этот рефлекс имеет выраженное неравномерное угловое распределение, локализованное вблизи экватора дифрактограммы. Это свидетельствует о преимущественной ориентации частиц в плоскости сжатия, при этом ширина углового распределения θ характеризует степень ориентации частиц.

В механической смеси частицы глины упорядочиваются даже лучше ($\theta/2 = 29.1^\circ$), чем в образцах, полученных при пограничной (образец б, $\theta/2 = 33.7^\circ$) и интеркаляционной полимеризации анилина (образец 2, $\theta/2 = 42.1^\circ$). Этот результат

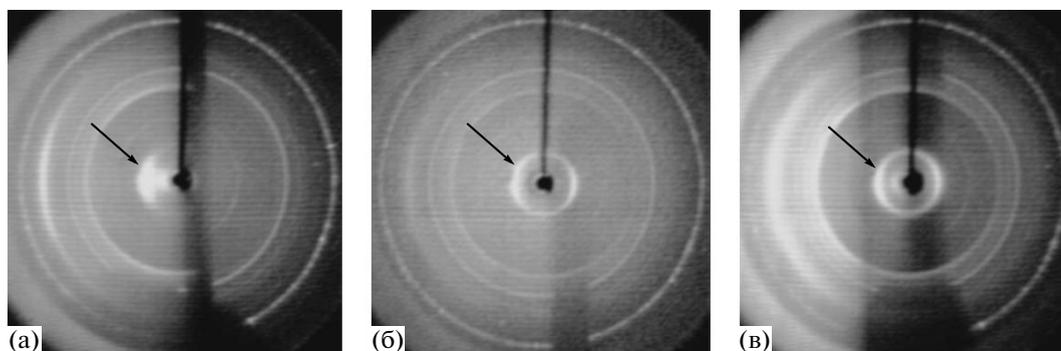


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ПАНИ–Na-ММТ, подвергнутых плоскопараллельному сжатию при давлении 300 атм: а – механической смеси с 10%-ным содержанием ПАНИ, б – с пограничной полимеризацией анилина (табл. 1, образец б), в – с интеркаляционной полимеризацией анилина (табл. 1, образец 2).

Таблица 2. Электропроводность композиций ПАНИ–Na–ММТ, полученных полимеризацией анилина *in situ*. $T = 20^\circ\text{C}$, давление 300 атм, толщина образцов 1 мм

Образец, №	Постоянный ток			Переменный ток, $f = 1$ кГц		
	$\sigma_{ort} \times 10^7$, См/см	$\sigma_{par} \times 10^6$, См/см	$\sigma_{par}/\sigma_{ort}$	$\sigma_{ort} \times 10^7$, См/см	$\sigma_{par} \times 10^6$, См/см	$\sigma_{par}/\sigma_{ort}$
1	3.4	4.7	14	7.0	14.0	20
2	0.37	2.8	75	1.97	8.3	43
3	0.28	2.5	91	3.2	9.7	30
4	0.85	0.94	11	2.9	5.5	19
5	1.3	6.3	50	3.2	17.0	53
6	0.14	1.61	115	2.8	20.0	70

можно понять, если предположить, что частицы полимера являются средой, облегчающей упорядочение частиц глины, т.е. своеобразной смазкой. Доля полимера, выполняющего эту роль, максимальна в механической смеси. В образце 6 по сравнению с образцом 2 значительная часть ПАНИ адсорбирована на поверхности частиц ММТ.

Таким образом, был приготовлен широкий набор образцов, потенциально пригодных для изготовления композитов с анизотропной проводимостью. Прежде всего, была измерена электропроводность в двух ортогональных направлениях образцов, полученных полимеризацией анилина *in situ* (образцы 1–6). Полагая, что анизотропия электропроводности композита определяется степенью упорядочения диэлектрических включений, из анализа электропроводности образцов 1–6 можно заключить, что частицы глины менее упорядочены в образцах с преимущественно интеркаляционной полимеризацией ПАНИ (табл. 2). Для таких композитов абсолютные значения проводимостей во взаимно перпендикулярных направлениях оказались выше, чем для образца с пограничной полимеризацией мономера, но отношение проводимостей в целом оказалось менее выигрышным.

Электропроводность дисперсных образцов ПАНИ–ММТ во многом зависит от контактного сопротивления между частицами. Особенно это критично для образцов с интеркалированным ПАНИ. Для эффективного транспорта носителей заряда вдоль образца по слоям интеркалированного ПАНИ необходимо образование цепочек ориентированных частиц, контактирующих друг с другом.

Прямой экспериментальный анализ этой топологической ситуации сложен. В то же время косвенная оценка возможна, если принять во внимание влияние теплового расширения композита на контактное сопротивление. На рис. 5 показана зависимость электропроводности образца 2 от температуры. Видно, что проводимость

σ_{par} и σ_{ort} увеличивается, это объясняется возрастанием электропроводности ПАНИ с температурой. Однако продольная проводимость образца возрастает в меньшей степени, чем поперечная. Это обстоятельство косвенно указывает на инициированное тепловым расширением разрушение системы контактов частиц, обеспечивающих транспорт заряда вдоль образца. В результате тепловое расширение сопровождается снижением анизотропного отношения проводимости.

С учетом достигнутого упорядочения образование каналов проводимости наиболее эффективно происходит в образце 6, полученном методом пограничной полимеризации анилина. Именно он был использован в дальнейшем для поиска путей повышения анизотропии электропроводности. Для достижения этой цели необходимо подробно изучить термодинамические и размерные факторы, влияющие на этот эффект.

Если “течение” дисперсий способствует ориентации частиц, то давление формования обеспе-

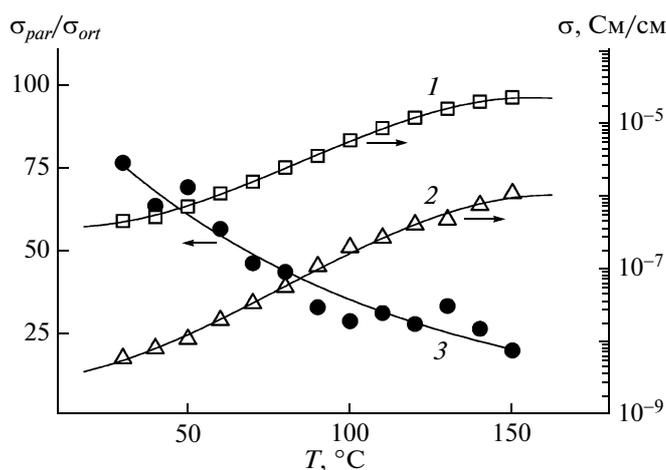
**Рис. 5.** Зависимости продольной (1), поперечной (2) проводимости образца 2 и их отношения (3) от температуры. Скорость нагрева 2 град/мин. Здесь и на рис. 6 и 7 стрелки указывают на принадлежность графиков осям.

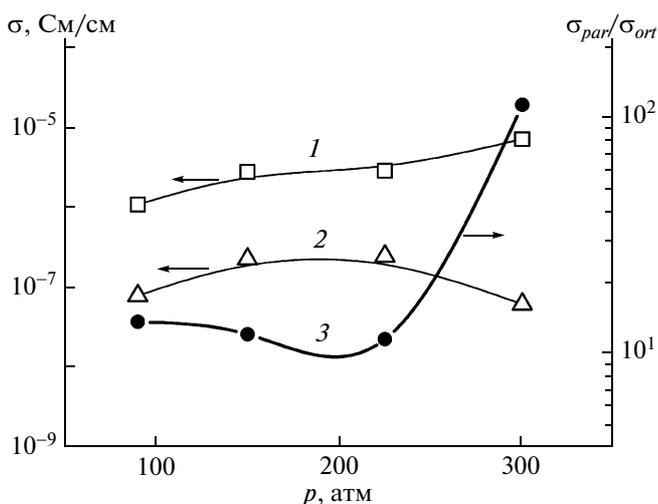
Таблица 3. Ширина углового распределения базального рефлекса Na-ММТ в композициях ПАНИ–Na-ММТ

Способ приготовления	Давление формования, атм	$\theta/2$, град
Механическая смесь, ПАНИ : ММТ = 1 : 9	300	29.1
Поверхностная полимеризация (образец 6)	300	33.7
Поверхностная полимеризация (образец 6)	225	37.5
Поверхностная полимеризация (образец 6)	150	46.8
Интеркаляционная полимеризация (образец 2)	300	42.1

Таблица 4. Электропроводность образца 6 с преимущественно пограничной полимеризацией анилина разной толщины, $T = 20^\circ\text{C}$, давление 300 атм

Толщина, мкм	Ток постоянный/переменный		
	$\sigma_{ort} \times 10^8$, См/см	$\sigma_{par} \times 10^5$, См/см	$\sigma_{par}/\sigma_{ort}$
150	0.16/9.6	0.95/44	5900/4600
470	0.12/7.8	0.1/1.1	825/141
1000	1.4/28	0.16/2.0	115/70

чивает необходимое напряжение и скорость сдвига, т.е. важнейшие характеристики процесса. Была изучена роль этого фактора для композитов ПАНИ–Na-ММТ, полученных пограничной полимеризацией анилина. С увеличением давления

**Рис. 6.** Зависимости продольной (1), поперечной (2) проводимости образца 6 и их отношения (3) от давления прессования.

150–300 атм закономерно возрастает ориентация частиц: угол $\theta/2$ снижается от 46.8° до 33.7° (табл. 3).

На рис. 6 приведены величины продольной и поперечной проводимости, а также их отношение в зависимости от давления для образцов толщиной 1 мм (образец 6). С увеличением давления 90–300 атм продольная проводимость возрастает, а поперечная изменяется немонотонно: вначале увеличивается, потом уменьшается, что особенно заметно при давлении 300 атм; а отношение при этом увеличивается на порядок, составляя >100 ед.

На основании рентгеноструктурных и электрических измерений можно заключить, что увеличение давления приводит к существенной ориентации частиц Na-ММТ в плоскости сжатия, формированию эффективной системы контактов и, в конечном итоге, способствует повышению анизотропии электропроводности образцов.

Упорядочение частиц ММТ при прессовании определяется не только величиной приложенного давления, но и величиной зазора, поскольку механическое напряжение и градиенты скорости зависят от обеих величин. Все приведенные ранее данные относились к образцам толщиной 1 мм. Образец 6 был изготовлен с меньшей толщиной — 470 и 150 мкм, при том же давлении 300 атм.

Образец 6 толщиной 470 мкм и 1 мм получен путем обычного прессования. Изготовить таким способом более тонкие образцы полимер-силикатных керамик не удастся из-за их высокой хрупкости. Для придания пластичности образцам ПАНИ–Na-ММТ с распределенным по поверхности частиц полимером были использованы некоторые органические растворители–пластификаторы. Наиболее подходящим пластификатором оказался 1-метил-2-пирролидон. Из предварительно пластифицированных образцов удалось сформировать качественные полимер-силикатные пленки толщиной 150 мкм. Насыщение порошка проводили в парах растворителя при комнатной температуре в течение 24 ч, при этом весовое поглощение пластификатора составило 4%. После формования образцов пластификатор удалялся путем вакуумной сушки.

Образец толщиной 470 мкм обладает меньшей электропроводностью по сравнению с образцом толщиной 1 мм (табл. 4). Это изменение относится в большей степени к ортогональной (в 12 раз ниже на постоянном и в 3.6 раза на переменном токе), чем к продольной составляющей проводимости (в 1.6 раз на постоянном и в 1.8 раза на переменном токе). Такое перераспределение проводимости ведет к росту показателя анизотропии электропроводности с 115 до 825 на постоянном и с 70 до 141 на переменном токе.

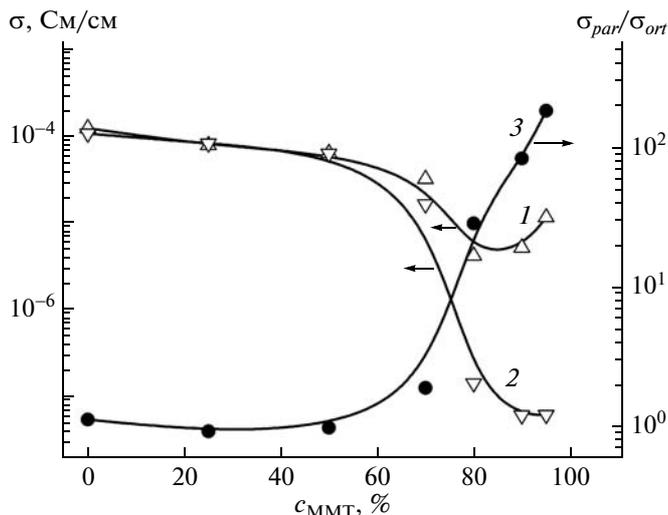


Рис. 7. Зависимости продольной (1), поперечной (2) проводимости механических смесей ПАНИ–Na–ММТ и их отношения (3) от состава.

Этот результат можно понять, предположив, что в образцах толщиной 470 мкм по сравнению с более “толстыми” образцами, достигается плотная слоевая упаковка частиц ММТ, заметно ограничивающая поперечную проводимость и слабо влияющая на продольный перенос заряда.

Уменьшение толщины образцов (с 470 до 150 мкм) сопровождается дальнейшим ростом показателя анизотропии электропроводности, который достигает 5.9×10^3 на постоянном и 4.6×10^3 на переменном токе (табл. 4). Это происходит в результате неэквивалентного роста составляющих проводимости образца: продольная проводимость возрастает значительно сильнее, чем поперечная. Так, σ_{par} увеличилась в 9.6 раз на постоянном и в 40 раз на переменном токе при увеличении поперечной проводимости в 1.3 и 1.2 раза соответственно.

Пластификация ПАНИ облегчает “течение” дисперсий в стесненных условиях, способствуя планарной ориентации частиц ММТ и устранению дефектов-пустот путем их заполнения электропроводящим полимером. Высокая степень ориентации частиц в пленочных образцах и размерный фактор (возрастает роль поверхностной проводимости) способствуют росту анизотропии электропроводности таких образцов.

Большой практический интерес представляет сопоставление анизотропии электрических свойств композитов ПАНИ–Na–ММТ, полученных полимеризацией анилина *in situ*, с механическими смесями ПАНИ и Na–ММТ. В механических смесях ПАНИ–Na–ММТ при содержании ПАНИ 20–30% достигается перколяционный порог проводимости (рис. 7). При переходе через эту концентрацию ортогональная проводимость из-

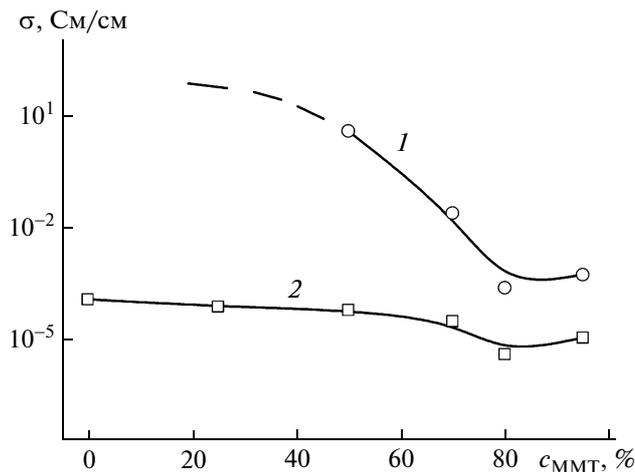


Рис. 8. Зависимость поверхностной (1) и продольной (2) проводимости образцов от состава механической смеси ПАНИ–Na–ММТ.

меняется на ~ 3 порядка, продольная – на ~ 1 порядок, а анизотропный показатель проводимости – более чем на 2 порядка.

В области больших содержаний ПАНИ (выше перколяционного перехода) влияние количества и ориентации частиц ММТ на проводимость не существенно. Поэтому проводимость смесей с увеличением доли Na–ММТ уменьшается незначительно, а показатель анизотропии проводимости близок к единице.

В области перколяционного перехода в большей мере изменяется поперечная проводимость. Причиной такого поведения может быть особенность укладки диэлектрических частиц в проводящей матрице. С увеличением содержания Na–ММТ в композите возрастает доля частиц с планарной (или близкой к ней) ориентацией. Это влечет за собой непропорциональное изменение эффективного сечения и длины проводящих каналов носителей заряда во взаимноперпендикулярных направлениях, осложняющее транспорт заряда в направлении, перпендикулярном плоскости упорядочения частиц. Другими словами, перколяционный переход в системе с анизометричными непроводящими частицами происходит иначе, чем в изометричных условиях. По этой причине анизотропный электропроводящий эффект в механических смесях с частицами Na–ММТ усиливается с уменьшением доли ПАНИ. В проведенных экспериментах минимальная доля ПАНИ в составе механической смеси составила 5%.

Отметим, что в литературе перколяционный переход характеризуется изменением, как правило, одной, заранее определенной, составляющей проводимости. Измерения и описание несколь-

ких пространственных компонент проводимости приводятся крайне редко. Для системы ПАНИ–Na–ММТ эффект изменения анизотропии проводимости в этой критической области наблюдается нами впервые.

Хорошо известно, что ориентационные эффекты для анизометричных частиц наполнителя в большей степени проявляются в приповерхностном слое полимерной матрицы, нежели в объеме. В этом отношении не составляют исключения и механические смеси ПАНИ–Na–ММТ. Это видно из сравнения объемной и поверхностной проводимости композиций. Продольная составляющая проводимости, измеренная методом амперметра и вольтметра, — это усредненная по объему проводимость. Измерение проводимости методом Van der Pauw дает представление о переносе электрического заряда в приповерхностном слое композитов.

На рис. 8 приводится сопоставление проводимости для механических смесей ПАНИ–Na–ММТ. Поверхностная проводимость во всем диапазоне составов выше продольной проводимости образцов. При малых содержаниях ПАНИ (до перколяционного перехода) поверхностная проводимость превышает объемную на полтора порядка. В области перехода эта разница возрастает более чем на четыре порядка. Оптические наблюдения сколов образцов показывают, что поверхностный слой композитов обогащен ПАНИ, вследствие миграции пластичного компонента при прессовании. Кроме того, такое перераспределение концентрации ПАНИ по сечению может сопровождаться упорядочением макромолекул ПАНИ, что создает предпосылки для более эффективного транспорта электрического заряда в тонких поверхностных слоях, чем в объеме композита [1].

Таким образом, размерный фактор является одной из важнейших характеристик, определяющей анизотропию электропроводности в композитах ПАНИ–Na–ММТ. Уменьшение толщины полимер-силикатной керамики — путь к достижению максимально возможных значений показателя анизотропии электропроводности и увеличению абсолютных значений продольной проводимости.

Тонкие, толщиной несколько десятков микрометров полианилин-силикатные покрытия с анизотропной проводимостью могли бы выполнять

функции электростатической защиты микроэлектронных чипов и устройств электромагнитного экранирования с большой площадью поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.Ф. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2007.
2. Киселева С.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС РАН, 2003.
3. Розова Е.Ю., Курындин И.С., Боброва Н.В., Ельшиевич Г.К. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 5. С. 923.
4. Ермушева С.Ю., Ярышева Л.М., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1179.
5. Сайфуллина С.А., Ярышева Л.М., Волков А.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1172.
6. Krishantha D.M.M., Rajapakse R.M.G., Tennakoon D.T.B., Dias H.V.R. // Ionics. 2006. V. 12. P. 287.
7. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., Paul D.R. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 1574.
8. Bandara W.M.A.T., Krishantha D.M.M., Perera J.S.H.Q., Rajapakse R.M.G., Tennakoon D.T.B. // J. Comp. Mater. 2005. V. 39. P. 759.
9. Dongkyu L., Kookheon C., Lee S.W., Park Y.W. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2942.
10. Polymer-Clay Nanocomposites / Ed. T.J. Pinnavaia and G.W. Beall. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2000.
11. Xing S., Zhao C., Jing S., Wang Z. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 2761.
12. Frisch H.L., Xi B., Qin Y., Rafailovich M., Yang N.L., Yan X. // High Perform. Polym. 2000. V. 12. P. 543.
13. Lee D., Char K. // Polym. Degrad. and Stab. 2002. V. 75. P. 555.
14. Dai L., Wang Q., Wan M. // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 1645.
15. Rajapakse R.M.G., Tennakoon D.T.B., Perera J.S.H.Q., Bandara W.M.A.T., Krishantha D.M.M. // J. Comp. Mater. 2005. V. 39. № 22. P. 1985.
16. Bae W.J., Kim K.H., Jo W.H. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 26. P. 9850.
17. Ballav N., Sardar P.S., Ghosh S., Biswas M. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 2959.
18. Mehrotra V., Giannelis E.P. // Solid State Commun. 1991. V. 77. № 2. P. 155.
19. Van der Pauw // Philips Technic. Rev. 1958/59. V. 20. № 8. P. 220.

УДК 541.64: 539.2

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК¹

© 2010 г. А. В. Окотруб*, И. П. Асанов*, П. С. Галкин*,
Л. Г. Булушева*, Г. Н. Чехова*, А. Г. Куреня*, **, Ю. В. Шубин*

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН

630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3

**Новосибирский государственный технический университет
630092 Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

Поступила в редакцию 08.04.2009 г.

Принята в печать 13.07.2009 г.

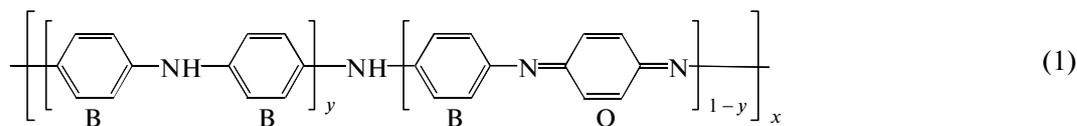
Композиты из ориентированных углеродных нанотрубок и полианилина получены в результате электрохимической поликонденсации анилина в сернокислой среде. Структура композита и характер взаимодействия полианилина с поверхностью углеродных нанотрубок исследованы методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, ИК- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что в образующемся композите происходит перенос электронной плотности с углеродной нанотрубки на пленку полианилина. Наличие полианилина на поверхности нанотрубок увеличивает средний ток на циклических вольтамперограммах композитного материала и приводит к существенному росту рассчитанной удельной емкости электродов на его основе.

ВВЕДЕНИЕ

Комбинирование двуслойной емкости углеродных нанотрубок (УНТ) и псевдоемкости фарадеевского процесса путем модификации УНТ за счет осаждения на их поверхности дополнительной окислительно-восстановительной системы — один из путей повышения общей электрохимической емкости материала на основе нанотрубок [1, 2]. В последнее время особое внимание исследователей привлекают ориентированные УНТ, заключенные в оболочки из проводящего

полимера, в частности полианилина (ПАНИ) [3–5]. Повышенный интерес к ПАНИ не случаен, так как именно на его основе [6] был создан первый химический источник тока с электродом из полимера.

ПАНИ представляет собой линейный полимер с чередованием хинондииминных ($-\text{N}=\text{Q}=\text{N}-$) и фенилендиаминных ($-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-$) фрагментов, где Q и B — хиноидные и бензольные кольца соответственно. В общем виде его строение как поли-*n*-фениленаминимина передает схема [7]



Восстановленная форма ПАНИ ($y = 1$) — лейкоэмеральдин, окисленная ($y = 0$) — пернигранилин. Самой устойчивой форме ПАНИ эмеральдину — соответствует значение $y = 0.5$. Окислительно-восстановительные превращения, наблюдаемые

на вольтамперограммах, в основном соответствуют переходам этих форм. Протонированные формы ПАНИ, например, эмеральдин-сульфат (ЭМС) обладают высокой электропроводностью, а ПАНИ-основания почти не проводят электрический ток. Протонирование ПАНИ приводит к образованию связей $\text{N}-\text{H}$, т.е. к превращению основания в другое стехиометрическое соединение — соль. Редокс-превращения ПАНИ также обычно сопровождаются отщеплением протонов от атомов азота или их присоединением, т.е. изменением числа связей $\text{N}-\text{H}$. Такой механизм окис-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-636.2008.3) и ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (РНП 2.1.2.5257 и 2.1.2.2115).

E-mail: spectrum@che.nsk.su (Окотруб Александр Владимирович).

ления—восстановления отличает ПАНИ от большинства проводящих полимеров, обеспечивая самую высокую теоретическую зарядовую емкость в расчете на мономерное звено [7].

Цель настоящей работы — получение композитов на основе ПАНИ и ориентированных УНТ, изучение их спектроскопических характеристик и электрохимических свойств. Исследование взаимодействия УНТ с нанесенным полимером является важным звеном в разработке способов улучшения характеристик приборов на их основе. Для получения более полной информации о характере взаимодействия между УНТ и ПАНИ в данной работе изучены образцы композита УНТ—ПАНИ и ПАНИ, полученные электрохимическим путем в одинаковых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез УНТ

Ориентированные нанотрубки получали на кремниевой подложке размером 10×10 мм при 850°C на установке, описанной в работе [8]. В качестве источника катализатора и углерода использовали раствор ферроцена (2 мас. %) в циклогексане. Толщина слоя УНТ на подложке 0.3 мм, масса нанотруб 3 мг. Данные КР-спектрокопии показали однородность получаемого от синтеза к синтезу углеродного материала ($I_D/I_G = 0.84$), рентгенофазовый анализ подтвердил воспроизводимость его морфологических свойств.

Синтез ПАНИ

ПАНИ синтезировали химической и электрохимической поликонденсацией анилина. В первом случае ЭМС получали по известной методике [7] окислением перегнанного анилина персульфатом натрия в сернокислой среде при комнатной температуре. Соотношение исходных компонентов выбирали в соответствии с уравнением реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 1.25[\text{O}] = \text{C}_6\text{H}_4.5\text{N} + 1.25\text{H}_2\text{O}$ и формулой эмеральдина (структура **1**, $y = 0.5$). Эмеральдин-основание синтезировали обработкой приготовленного ЭМС раствором аммиака с последующей промывкой водой и высушиванием. Заметная растворимость эмеральдин-основания в тетрагидрофуране (~ 1 мг/мл) позволила получать композиты с УНТ путем многократной пропитки/сушки образцов таким раствором. Электрохимический синтез ПАНИ осуществляли с электродами из ориентированных нанотрубок на кремниевых подложках с использованием водного электролита, содержащего анилин и серную кислоту, в потенциодинамическом и/или гальваностатическом режимах.

Электрохимические характеристики

Электрохимические характеристики массивов ориентированных УНТ и композитов УНТ—ПАНИ на кремниевых подложках измеряли при комнатной температуре на плоских ячейках с планарными электродами и вынесенным электродом сравнения. Для синтеза и измерения электрохимической емкости использовали схему трехэлектродной ячейки. В условиях нашего эксперимента ее реализовали следующим образом: на плоскую фторопластовую основу помещали рабочий электрод из титановой фольги с иридиевым покрытием. На рабочий электрод наносили исследуемый образец (кремниевая подложка с УНТ), четыре слоя сепаратора 4В (нетканое ПП-полотно) и вспомогательный электрод в виде свинцовой пластинки. Сепаратор пропитывали раствором электролита (1 М раствор H_2SO_4). Для улучшения электрического контакта между элементами ячейки пакет в сборе сверху прижимали грузом. Электрод сравнения находился на сепараторе, сообщаясь с другими электродами через раствор электролита. Измерения проводили методом циклической вольтамперометрии на потенциостате ПИ 50-1-1 в потенциодинамическом режиме. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения с двойным ключом. Скорость развертки изменяли от 1 до 50 мВ/с. Ток и потенциал фиксировали с помощью АЦП-модуля Е-140 (фирма “L-Card”) и компьютера. Емкость электрода вычисляли по формулам $C = I/v_s$ и $C_{уд} = C/m$, где C — емкость электрода, Ф; I — ток, А; v_s — скорость развертки, В/с; $C_{уд}$ — удельная емкость, Ф/г; m — масса образца УНТ, г. При помещении образцов на токосъемники из титановой фольги с иридиевым покрытием достигался хороший контакт, так что практически вся поверхность электрода (массива УНТ на кремниевой подложке) становилась доступной для раствора и электрохимически активной. На свободной поверхности иридиевого электрода также выделялся ПАНИ, который использовали в качестве образца для сравнения. Исследуемые электроды до осаждения ПАНИ демонстрировали типичное “конденсаторное” поведение при изменении потенциала в диапазоне устойчивости воды.

Инструментальные методы

Электронно-микроскопическое исследование полученного материала проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6700 F и просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения с использованием прибора JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешающей способностью 1.4 Å. ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье спектро-

метре “Scimitar FTS-2000”. Твердые образцы для съемки спектров готовили по стандартной методике — прессованием продуктов синтеза (1 мг) в таблетки с KBr, жидкие образцы снимали между стеклами KBr. Спектры КР записывали на приборе “Tripletmate SPEX” с возбуждением лазерной линией 488 нм. Химический состав поверхности продуктов синтеза исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры получали на спектрометре RHOIBOS 150 фирмы SPECS с 9-канальным детектором электронов. Возбуждение спектров проводили с помощью монохроматизированного излучения AlK_{α} (1486.74 эВ) и AgL_{α} (2984.3 эВ) от рентгеновской трубки с двойным анодом. Режим работы рентгеновской трубки для AlK_{α} -излучения 10 кВ, 200 Вт и для AgL_{α} -излучения 12 кВ, 350 Вт. Регистрировали электроны, вышедшие вблизи нормали к поверхности образца при энергии пропускания 20 эВ. Концентрацию элементов на поверхности образца рассчитывали из площади соответствующих линий с учетом сечения фотоионизации. Для линии AgL_{α} сечения фотоионизации внутренних уровней вычисляли путем линейной интерполяции данных, рассчитанных в работе [9]. Разложение спектров проводили с помощью пакета CasaXPS после вычитания фона неупругого рассеяния электронов по методу Ширли. Дифрактограммы УНТ, ПАНИ и композита УНТ–ПАНИ регистрировали при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-SEIF-ERT-RM4 (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор на отраженном пучке, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией). Спектры регистрировали в пошаговом режиме в диапазоне углов $2\theta = 10^{\circ}–60^{\circ}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфологические и структурные характеристики УНТ и композита УНТ–ПАНИ

Изображение боковой поверхности массива синтезированных УНТ, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), представлено на рис. 1. Образец в явном виде не содержал аморфной составляющей, был практически однороден по внешнему диаметру УНТ (около 20 нм). Обработка дифрактограмм ориентированных нанотрубок (рис. 2, кривая 1) показала помимо рефлексов, относящихся к подложке и карбиду железа, наличие серии рефлексов, которым соответствуют межплоскостные расстояния 5.17, 4.06, 3.59, 3.44, 2.69, 2.15, 2.08 и 1.79 Å. Самые интенсивные из них (при углах $2\theta = 25.5^{\circ}$, 33.4° и 42.0°) отчетливо проявлялись (наряду с присутствующими рефлексами от $PbSO_4$ и ПАНИ) на дифрактограмме образца УНТ с нанесенным электрохимическим способом ПАНИ

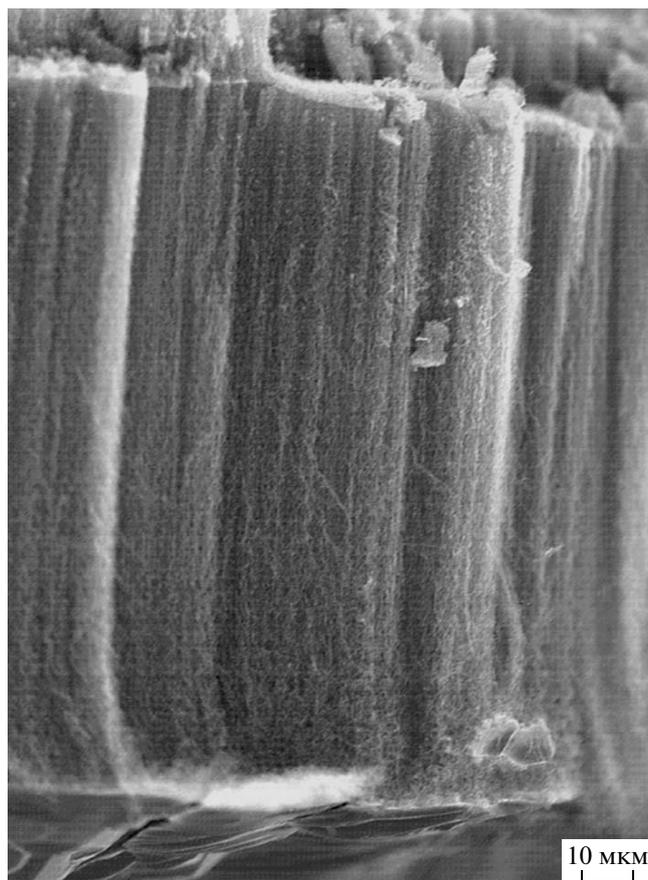


Рис. 1. РЭМ-изображение боковой поверхности исходных УНТ, ориентированных перпендикулярно поверхности кремниевой подложки.

(рис. 2, кривая 2). На рис. 3 представлена структура отдельных УНТ–ПАНИ, исследованная методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Видно, что поверхность УНТ покрыта слоем вещества, толщина которого достигает 5–8 нм. Детальный анализ набора микрофотографий выявил, что толщина ПАНИ может изменяться для разных УНТ по длине индивидуальной трубки.

ИК-спектроскопическое исследование

В ИК-спектрах УНТ (рис. 4, спектр 1) присутствует набор полос поглощения, характерный практически для всех слабо окисленных на воздухе углеродных материалов. Полосам валентных и деформационных колебаний связей С–Н соответствуют волновые числа 3002 и 863 cm^{-1} ; в интервале 1000–1600 cm^{-1} проявляются валентные колебания функциональных кислородсодержащих групп ОН, С=О, С–О–С (симметричные и асимметричные), а также асимметричные колебания бензольного кольца (1160 cm^{-1}). Перечисленные полосы поглощения слабой интенсивно-

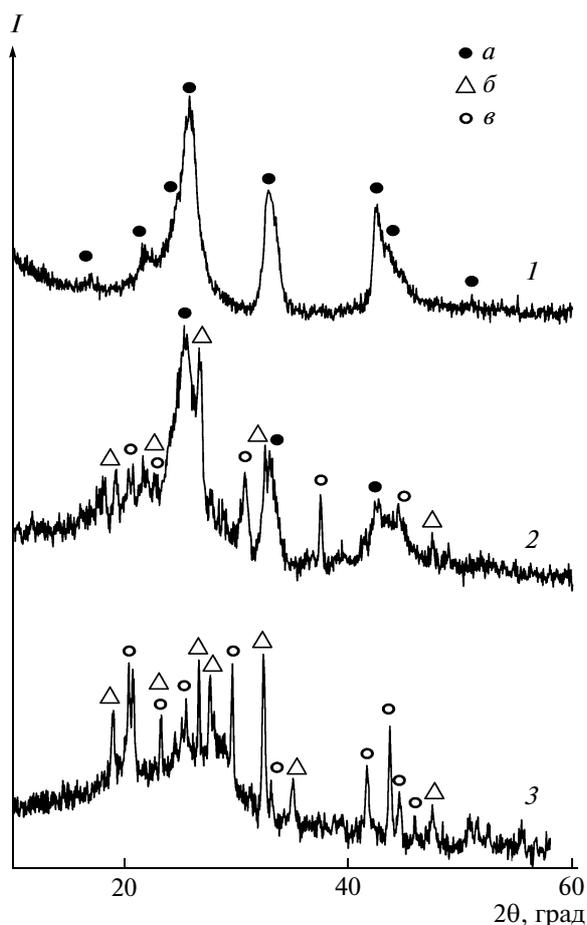


Рис. 2. Дифрактограммы УНТ (1), композита УНТ–ПАНИ (2) и ПАНИ, синтезированного электрохимическим способом (3). Отмечены рефлексы от УНТ (а), ПАНИ (б) и сульфата свинца (в).

сти присутствуют наряду с полосами поглощения полимера в ИК-спектрах композита УНТ–ПАНИ (рис. 4, спектр 5).

Процесс окислительной поликонденсации анилина в сернокислой среде сопровождается резкими изменениями в ИК-спектре исходного мономера (рис. 4, спектр 2) за счет образования и взаимного влияния новой системы связей. Полимерные формы ПАНИ, синтезированные химическим и электрохимическим способами, а также

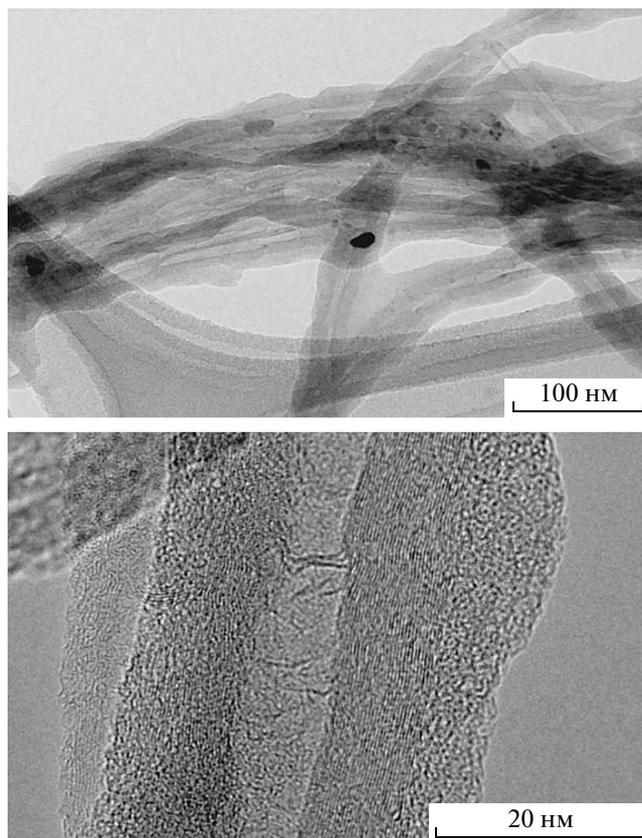


Рис. 3. ПЭМ-изображения композитной структуры УНТ с осажденным слоем ПАНИ.

полимер, полученный в присутствии нанотрубок электрохимическим способом, имеют практически одинаковый набор основных полос поглощения (рис. 4, спектры 3–5, табл. 1). Наличие двух полос поглощения $807\text{--}792\text{ см}^{-1}$ (интенсивной) и $593\text{--}590\text{ см}^{-1}$ (слабой интенсивности) в области деформационных колебаний связи С–Н для всех образцов, содержащих ПАНИ, свидетельствует о присоединении каждого последующего звена в процессе роста цепочки полимера (структура 1) в пара-положение. Для мономера в этой области наблюдаются две интенсивные полосы поглощения 753 и 692 см^{-1} (рис. 4, спектр 2), характерные для монозамещенных производных бензола, в

Таблица 1. Основные типы колебаний в ИК-спектрах образцов композита УНТ + ПАНИ и ПАНИ, синтезированных электрохимическим и химическим методами

Образец	Метод	Волновое число, см^{-1}				
		$\delta_{\text{C-H}}$	$\text{В-NH}^+\text{-Q}$	$\nu_{\text{C-N}}$	В-кольцо	Q-кольцо
ПАНИ	Химический	792	1125	1297	1487	1569
	Электрохимический	804	1136	1297	1484	1562
УНТ–ПАНИ	Электрохимический	807	1139	1303	1484	1562

том числе и ароматических аминов [10]. Полосу поглощения при 1125 см^{-1} относят к колебаниям фрагмента $\text{В-NH}^+-\text{Q}$, где В и Q соответствуют бензольному и хиноидному кольцам [11]. Такая полоса возникает в результате допирования цепочки ПАНИ и является показателем положительного заряда в цепи [12]. Интенсивная линия при 1125 см^{-1} имеет плечо при 1075 см^{-1} . Этот наплыв и среднюю по интенсивности полосу при 590 см^{-1} мы относим к валентным колебаниям сульфат-иона, так как интенсивность указанной линии заметно возрастает с увеличением числа циклов при электрохимическом синтезе полимера. Полоса поглощения при 1297 см^{-1} обусловлена колебаниями связи C-N . Дополнительная компонента меньшей интенсивности при 1244 см^{-1} может быть обусловлена наличием двух типов связи азота с углеродом в цепочке полимера и отнесена к колебаниям связи C-N^+ в протонированных солях ПАНИ [11, 12]. Полосы при 1487 и 1569 см^{-1} отвечают колебаниям связи C-C бензольного (В) и хиноидного (Q) колец соответственно; интенсивность первой из них в ИК-спектрах для всех образцов, содержащих полимер, более высокая. В области 3414 см^{-1} наблюдается полоса поглощения, характерная для валентных колебаний вторичных аминов. Наличие второго максимума, смещенного в низкочастотную область $3231\text{--}3248\text{ см}^{-1}$, свидетельствует об ассоциации аминогруппы с образованием межмолекулярных водородных связей [13].

В ИК-спектрах композита УНТ–ПАНИ положения и относительная интенсивность полос, соответствующих колебаниям бензольного и хиноидного колец, практически не изменяются. Однако происходят изменения в области, относящейся к колебаниям связи C-N . Интенсивная линия сдвигается в сторону больших значений волновых чисел до 1303 см^{-1} , а интенсивность полосы при 1244 см^{-1} , соответствующей колебанию группировки C-N^+ , заметно уменьшается. Такое поведение может быть вызвано понижением степени протонирования в композите УНТ–ПАНИ по сравнению с ПАНИ, полученным электрохимическим путем. Для полимера, который нанесен на УНТ, полоса поглощения, отвечающая колебаниям фрагмента $\text{В-NH}^+-\text{Q}$, увеличивается в интенсивности и сдвигается в сторону высоких частот до 1139 см^{-1} . Рост интенсивности указывает на зарядовый перенос между УНТ и ПАНИ [11, 14]. При этом электронная плотность в пленке ПАНИ более делокализована, что приводит к повышению проводимости. Заметные изменения происходят в области колебаний связи N-H . Интенсивность полосы в области 3414 см^{-1} , характерной для валентных колебаний вторичных аминов, заметно

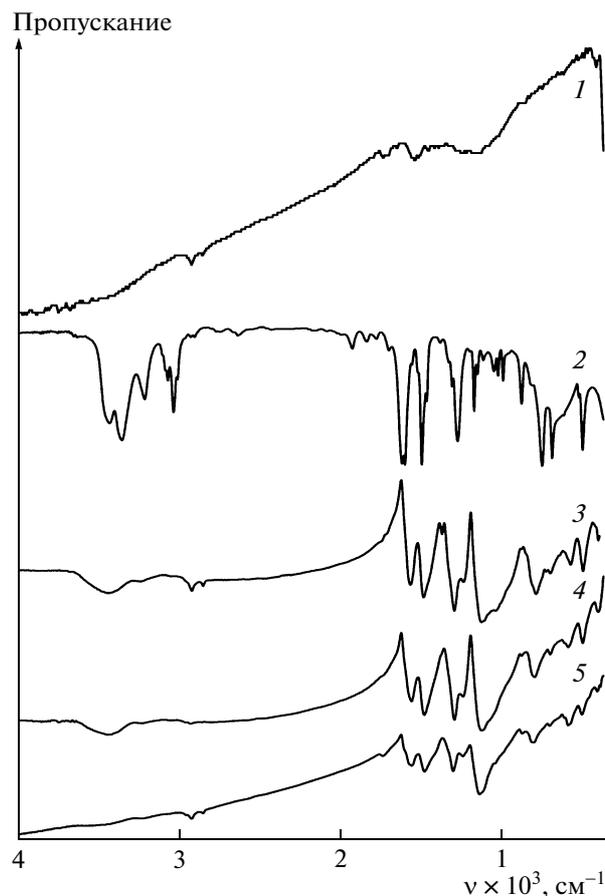


Рис. 4. ИК-спектры УНТ (1), жидкого анилина (2), ПАНИ, синтезированного химическим (3) и электрохимическим (4) способами, и композита УНТ–ПАНИ (5).

уменьшается, что может быть обусловлено увеличением фона в проводящей структуре или изменениями, связанными со стерическими затруднениями в структуре при образовании композита [15].

Рентгеноспектральное исследование образцов композита УНТ–ПАНИ и ПАНИ

РФЭС-исследование проведено для образцов ПАНИ, полученных химическим и электрохимическим способами, и композита УНТ–ПАНИ. Для изучения зависимости состава поверхности образца от глубины анализа измерения выполняли с использованием двух источников возбуждения фотоэлектронов AlK_α и AgL_α (глубина анализа ~ 3 и 6 нм [16]). В результате РФЭС-исследования на поверхности образцов ПАНИ и композита УНТ–ПАНИ обнаружены атомы С, N, O, S и Cl. Состав поверхности образцов, рассчитанный при использовании разных источников излучения, приведен на рис. 5. Анализ элементного состава показывает, что на поверхности композита име-

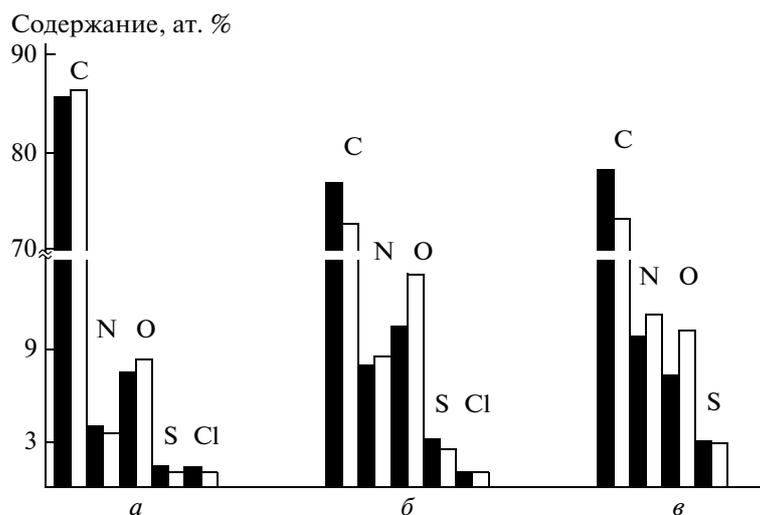


Рис. 5. Содержание атомов на поверхности композита УНТ–ПАНИ (*a*), полимера, синтезированного электрохимическим (*б*) и химическим (*в*) способами. Темные столбики относятся к данным, полученным при AlK_{α} -излучении, светлые – при AgL_{α} -излучении.

ется избыточное содержание углерода (по сравнению со стехиометрическим составом – согласно схеме структуры 1). Это может быть связано с поверхностными загрязнениями от ПП-волокна и вкладом в спектр $C1s$ атомов углерода УНТ композита, поскольку глубина анализа метода РФЭС сопоставима с толщиной пленки ПАНИ, покрывающей поверхность УНТ. При переходе к анализу поверхностных слоев вглубь во всех образцах изменяется соотношение концентраций элементов (рис. 5): увеличивается содержание кислорода, а отношение атомных концентраций серы к азоту $S : N \approx 0.3$ остается примерно постоянным.

Анализ формы линии РФЭС $N1s$ позволил получить информацию о наличии различных типов атомов азота в структуре ПАНИ (табл. 2). В спектре композита УНТ–ПАНИ имеется три компоненты при 399.3, 400.2 и 401.6 эВ, соответствующие атомам азота в аминной группировке, а также положительно заряженным атомом азота. В работах [17, 18] компоненты, связанные с положительно заряженными атомами, относят к поля-

ронной структуре, а также к биполярной структуре или протонированной иминной группировке $-NH_2^+$. Степень окисления u в ПАНИ можно оценить как процентное содержание в спектре $N1s$ компоненты, соответствующей аминной группировке. При возбуждении излучением AlK_{α} такая оценка дает значения $u = 0.7, 0.83$ и 0.74 для композита УНТ–ПАНИ и ПАНИ, синтезированного электрохимическим и химическим путем. Этот результат свидетельствует о том, что поверхность ПАНИ значительно восстановлена, особенно в композите. По вкладу компонент, относящихся к положительно заряженным атомам азота в спектре $N1s$, степень допирования равна 0.39, 0.24 и 0.22. Таким образом, степень допирования в композите наибольшая, что согласуется с данными ИК-спектроскопии. При увеличении глубины анализируемого слоя в образцах композита и ПАНИ, полученного электрохимическим путем, степень окисления u уменьшается, а степень допирования увеличивается. В спектре $N1s$ от ПАНИ, синтезированного химическим спосо-

Таблица 2. Положение компонент (эВ) в РФЭС-спектрах $N1s$ и содержание азота разного типа (в скобках, %) в образцах ПАНИ

Образец	=N–	–NH–	=NH ⁺ –	–NH ₂ ⁺ –	=N–	–NH–	=NH ⁺ –	–NH ₂ ⁺ –
	AlK_{α}				AgL_{α}			
УНТ–ПАНИ	–	399.3 (61)	400.2 (30)	401.6 (9)	–	399.4 (57)	400.2 (35)	≈403 (8)
ПАНИ (электрохимический метод)	–	399.4 (76)	400.7 (17)	≈402 (7)	–	399.4 (66)	400.6 (27)	≈402 (7)
ПАНИ (химический метод)	398.4 (10)	399.4 (68)	400.8 (16)	≈402 (6)	398.4 (10)	399.7 (67)	–	401.8 (23)

бом, наблюдается дополнительная компонента с меньшей энергией связи при 398.4 эВ, соответствующая атомам азота иминной группы.

РФЭС-спектры C1s композита УНТ–ПАНИ показали наличие компонент, относящихся к атомам углерода УНТ и бензольных колец (284.6 эВ), хинондииминной группировки (285.7 эВ [19]), и атомам, связанным с гидроксильными группами (286.7 эВ) и входящим в состав карбоксильных групп (288.9 эВ). В спектре O1s уровня имеются две компоненты при 531.6 и 533.0 эВ от атомов кислорода сульфат-иона и связи С–ОН в –СООН и связи С=О в –СООН [20]. При увеличении глубины анализируемого слоя концентрация атомов кислорода немного повышается и растет вклад от компоненты при 531.6 эВ. Аналогичное изменение происходит в спектре C1s – вклад компоненты при 286.7 эВ от атомов углерода, связанных с гидроксильной группировкой, увеличивается. Можно предположить, что атомы кислорода (кислородсодержащие группы) накапливаются как на внешней поверхности, так и на поверхности раздела УНТ и ПАНИ. Энергия связи S2p линии 168.0 эВ указывает на то, что атомы серы находятся в форме сульфат-ионов, которые служат противоионами положительно заряженных цепочек ПАНИ.

Таким образом, сравнение спектроскопических данных исходных компонентов и продуктов синтеза свидетельствует о том, что полученный нами материал представляет собой композитную структуру из УНТ, поверхность которых покрыта слоем ПАНИ. В работе [11] разбираются возможные варианты взаимодействия ПАНИ и УНТ: функционализация УНТ с образованием структуры, подобной восстановленному нейтральному лейкоэмеральдину; допирование ПАНИ при помощи УНТ с образованием координационной связи С–N между атомами азота иминной группы и УНТ (радикал-анионы фрагмента в УНТ компенсируют при этом образующийся положительный заряд на ПАНИ). Результаты нашего исследования указывают на то, что при электрохимическом осаждении пленки ПАНИ на поверхность УНТ образуется координационная связь между углеродными атомами нанотрубки и атомами азота ПАНИ. Такое взаимодействие должно привносить дополнительные носители заряда в ПАНИ, увеличивать электрохимическую активность и стабилизировать структуру образующегося композита.

Электрохимические свойства продуктов синтеза

Уже предварительные опыты показали, что пропитка углеродных электродов (УНТ на кремниевой подложке) раствором эмеральдин-основания в ТГФ заметно увеличивает токовый сигнал и суммарную емкость электрода (рис. 6а), а про-

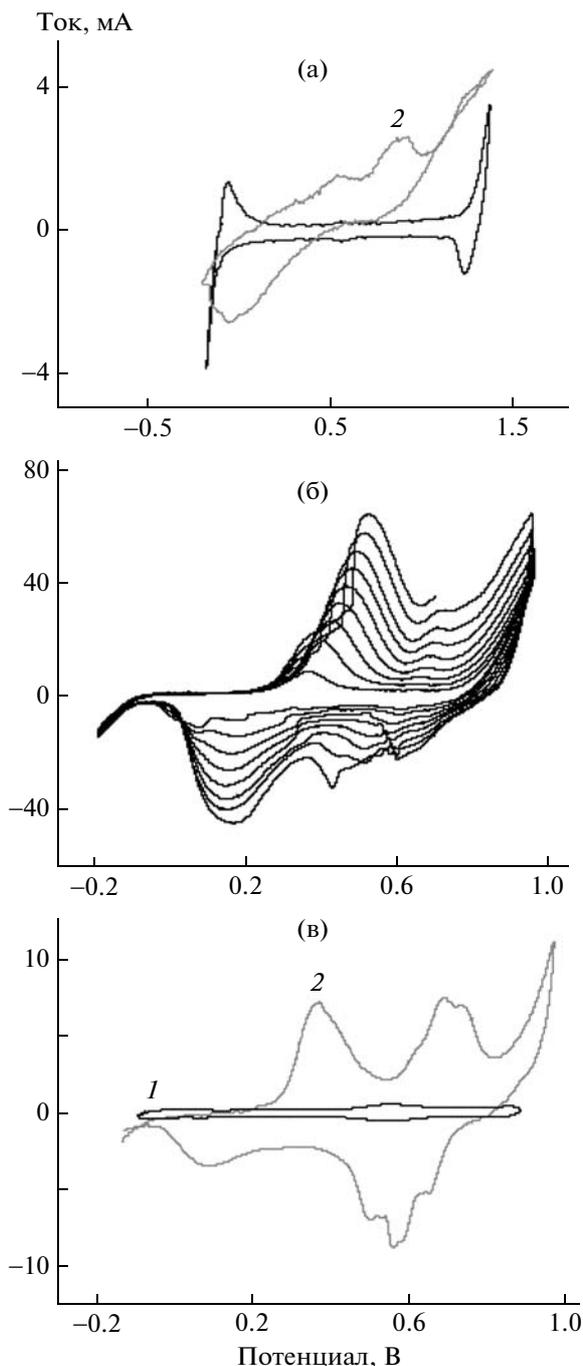


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы электрода из УНТ на кремниевой подложке (подложка $10 \times 10 \times 0.48$ мм, покрытие УНТ с обеих сторон подложки, масса УНТ 3 мг, толщина покрытия углеродным материалом 0.3 мм, электролит – 1 М H_2SO_4 , скорость развертки потенциала 1 мВ/с): а – вольтамперограмма исходного образца (1) и того же образца, пропитанного раствором эмеральдина в ТГФ (2); б – изменение формы вольтамперограммы и увеличение электрохимической емкости электродного материала в ходе синтеза по мере роста числа циклов; в – вольтамперограмма исходного электрода из УНТ (1) и того же образца с нанесенным полимером (2).

ведение циклирования в потенциодинамическом режиме приводит к существенным изменениям формы вольтамперограммы (рис. 6б) – росту емкости электрода от цикла к циклу. Наилучший результат по увеличению емкости электрода был достигнут проведением циклирования электрода из УНТ на кремниевой подложке, предварительно пропитанного раствором эмеральдин-основания в ТГФ. Циклирование проводили в потенциодинамическом режиме с использованием водного электролита, содержащего 0.1 М сернокислого анилина и 0.2 М серной кислоты. Эксперименты показали, что модифицированный таким образом электрод из УНТ ведет себя как активный окислительно-восстановительный электрод с высокой псевдоемкостью. Сравнение вольтамперограмм исходного электрода и электрода с покрытием из ПАНИ, осажденного на УНТ с использованием потенциодинамического метода в диапазоне потенциалов $-0.1 \dots +0.6$ В с разверткой 10 мВ/с за 17 циклов, приведено на рис. 6в. Видно, что вольтамперограмма электрода с нанесенным полимером имеет форму, типичную для ПАНИ как такового [5, 7]. Рассчитанное значение псевдоемкости (550 Ф/г) при этом значительно выше, чем собственная двуслойная емкость исходного образца (66 Ф/г). На рентгенограмме электрода (рис. 2, кривая 2), как уже отмечено, присутствуют помимо рефлексов УНТ рефлекс ПАНИ и PbSO_4 (естественная примесь из-за применения свинцового вспомогательного электрода). Последний факт установлен и при РФЭС-исследованиях, в результате которых, как описано выше, в массиве композита УНТ–ПАНИ обнаружено присутствие атомов серы и хлора (рис. 5). Наличие этих элементов свидетельствует о своеобразной “интеркаляции” полимером “сверхстехиометрического” количества анионов, которая происходит в процессе электрохимического эксперимента (синтез ПАНИ, регистрация вольтамперных характеристик). В большей мере это предположение относится к хлорид-иону (естественной примеси из-за использования хлорсеребряного электрода сравнения с электролитическим ключом из раствора хлорида калия), так как присутствие сульфат-аниона (помимо нейтрализации макрокатиона) можно объяснить малой растворимостью сульфата свинца, что затрудняет полное удаление соли при самой тщательной промывке электрода (и ПАНИ, синтезированного в аналогичных условиях) водой – рис. 2, кривые 2, 3. Подобное поведение анионов (“избыточное” фиксирование в полимере) наблюдали ранее авторы работы [21] для аниона ClO_4^- при проведении синтеза ПАНИ электрохимическим способом с использованием в качестве электролитов растворов анилина, хлорной кислоты и хлорнокислого натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом электрохимического синтеза в сернокислой среде получена композитная структура УНТ–ПАНИ с покрытием нанотрубок пленкой полимера толщиной 5–8 нм. Исследования показали электрохимическую активность композита УНТ–ПАНИ – увеличение удельной электрохимической емкости до 550 Ф/г по сравнению с собственной двуслойной емкостью исходного электрода из УНТ (66 Ф/г). Методами ИК-спектроскопии и РФЭС с возбуждением линиями AlK_α и AgL_α изучен характер взаимодействия пленки ПАНИ с УНТ. Показано, что при образовании композита происходит допирование носителей заряда в ПАНИ, сопровождающееся увеличением положительного заряда на атомах азота иминной группы и образованием координационной связи между атомами азота этих групп и атомами углерода УНТ.

Авторы выражают благодарность Н.И. Алфёровой и Д.В. Пинакову за содействие в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. WO 2007047185A2. Международная заявка, H01G9/058; H01G9/00; H01G9/155; Tokune Toshio, Applicant: Honda Motor Co Ltd (Jp); Univ Ohio State Res Found (Us)/ Application Number; WO 2006US39333 20061006, Priority number US20050248299 20051013, Publication Date: 2007-04-26.
2. Reddy A.L.M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 21. P. 7727.
3. Wu M., Snook G.A., Gupta V., Shaffer M., Fray D.J., Chen G.Z. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. № 23. P. 2297.
4. Gupta V., Miura N. // J. Pow. Sour. 2006. V. 157. № 1. P. 616.
5. Zhang H., Cao G., Wang Z., Yang Y., Shi Z., Gu Z. // Electrochem. Commun. 2008. V. 10. № 7. P. 1056.
6. De Surville R., Jozefowicz M., Yu L.T., Pepichon J., Buvet R. // Electrochim. Acta. 1968. V. 13. № 6. P. 1451.
7. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990.
8. Кудашов А.Г., Куреня А.Г., Окотруб А.В., Гусельников А.В., Данилович В.С., Булушева Л.Г. // Журн. техн. физики. 2007. Т. 77. № 12. С. 96.
9. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya B. // At. Data Nucl. Data Tabl. 1979. V. 23. № 5. P. 443.
10. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. М.: Физмлит, 2001.
11. Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J.Y., Chauvet O. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 21. P. 4149.
12. Ping Z., Nauer G.E., Neugebauer H., Theiner J., Neckel A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. V. 93. № 1. P. 121.
13. Furukawa Y., Ueda F., Hyodo Y., Harada I., Nakajima T., Kawagoe T. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 2. P. 1297.

14. Zengin H., Zhou W., Jin J., Czerw R., Smith D.W.Jr., Echegoyen L., Carroll D.L., Foulger S.H., Ballato J. // *Adv. Mater.* 2002. V. 14. № 20. P. 1480.
15. Kostic R., Rakovic D., Davydova I.E., Gribov L.A. // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. № 2. P. 728.
16. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. // *Surf. Interf. Anal.* 1993. V. 21. № 2. P. 165.
17. Dauget-De Pra L., Lemoustier-Champagne S. // *Thin Solid Films.* 2005. V. 479. № 1–2. P. 321.
18. Tan K.I., Tan B.T.G., Kang E.T., Neoh K.G. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. № 11. P. 8070.
19. Salavigione H.J., Acvedo D.F., Miras M.C., Motheo A.J., Barabero C.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 22. P. 5587.
20. Zhang G., Sun S., Yang D., Dodelet J.-P., Sacher E. // *Carbon.* 2008. V. 46. № 2. P. 196.
21. Sariciftci N.S., Kuzmany H., Neugebauer H., Neckel A. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. № 7. P. 4530.

УДК 541.64:541(515+64+24)

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ МЕТОДОМ “ЖИВОЙ” ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2010 г. С. А. Курочкин

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

Поступила в редакцию 25.03.2009 г.

Принята в печать 24.06.2009 г.

Путем кинетического анализа схемы образования разветвленных и сверхразветвленных макромолекул, формирующихся при “живой” трехмерной радикальной полимеризации в предгелевый период, получены теоретические закономерности, устанавливающие связь между условиями проведения процесса и молекулярно-массовым распределением полимера. Показано, что полимерный продукт представляет собой смесь макромолекул разной степени разветвленности, а макромолекулы, которые имеют сверхразветвленное строение, составляют по массе не более трети от всего полимерного вещества.

Одним из способов получения сверхразветвленных полимеров по одностадийному механизму является трехмерная радикальная полимеризация (ТРП) виниловых мономеров с двумя и более двойными связями. Образование растворимых полимеров с высокой степенью разветвленности возможно при условиях проведения ТРП, способствующих формированию коротких первичных полимерных цепей (ППЦ), из которых путем соединения их между собой и вырастают сверхразветвленные макромолекулы [1]. Существует много способов уменьшения длины ППЦ: проведение ТРП с высокой скоростью инициирования [2, 3], в присутствии агентов и катализаторов передачи цепи [4–6], ингибиторов, в том числе в присутствии растворенного молекулярного кислорода [7] и другие.

Перспективным способом получения сверхразветвленных полимеров нерегулярного строения является ТРП, протекающая в режиме “живых” цепей [8]. Ранее [9] нами был проведен теоретический расчет топологических параметров сверхразветвленных полимеров, образующихся по механизму “живой” ТРП: средняя плотность разветвления, количество “живых” концов, мономерных звеньев и “повешенных” двойных связей, приходящихся в среднем на одну макромолекулу. Цель настоящей работы — теоретический вывод зависимостей, устанавливающих связь между условиями проведения процесса и молекулярно-массовым распределением макромолекул,

формирующихся в предгелевый период “живой” ТРП.

Подобные задачи уже решались ранее. В пионерских работах Flory [10] и Stockmayer [11] с помощью статистического подхода получили уравнения, описывающие молекулярно-массовое распределение макромолекул, образующихся путем сшивания линейных полимерных цепей вплоть до возникновения непрерывной полимерной сетки. Там же впервые сформулировано усло-

вие гелеобразования $\gamma_g \frac{(P_n)_{\text{ППЦ}}}{(P_w)_{\text{ППЦ}}} = 1$ (γ_g — индекс

сшивки в момент гелеобразования, $\frac{(P_n)_{\text{ППЦ}}}{(P_w)_{\text{ППЦ}}}$ —

величина, обратная показателю полидисперсности линейных первичных полимерных цепей). Свое развитие статистический подход получил в работах [12–14]. Однако экспериментальные данные плохо согласовывались с теорией. Связывали [15] это с тем, что образование макромолекул при ТРП определяется кинетическими факторами, не учитываемыми в статистическом подходе. И в дальнейшем теоретическое изучение данного процесса проводили с помощью кинетического подхода, в основу которого положен анализ системы кинетических дифференциальных уравнений, записанных в соответствии с законом действующих масс. Поскольку система содержит бесконечное число дифференциальных уравнений, для ее решения в настоящее время широко используется метод моментов [16–19].

E-mail: oligo@icp.ac.ru (Курочкин Сергей Александрович).

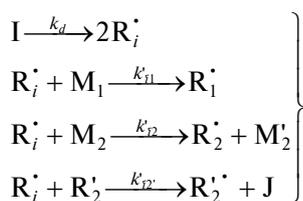
В работе [16] рассчитано положение геле-точки для радикальной полимеризации диеновых соединений с учетом только необратимого квадратичного обрыва цепи. К тому же допущение, предполагающее постоянство концентрации мономера в ходе процесса, не позволяет использовать результаты работы применительно к синтезу разветвленных полимеров, получаемых при высоких конверсиях мономера. В цикле работ [20–23] проведено теоретическое изучение ТРП виниловых мономеров с двумя и более двойными связями, протекающей по классическому радикальному механизму с учетом квадратичного обрыва цепи или в присутствии ингибиторов и агентов передачи цепи, а также “живой” ТРП с обратимым ингибированием. Систему дифференциальных уравнений для моментов решали численно с последующим обобщением результатов расчета в виде формул, позволяющих определить величину критической конверсии гелеобразования в зависимости от условий проведения процесса. В работе [24] выполнено моделирование разветвления и гелеобразования при “живой” ТРП с обратимой передачей цепи. Авторы проанализировали конверсионные зависимости средневесовой степени полимеризации, показателя полидисперсности, средней плотности разветвления макромолекул при выбранных для численного решения условиях проведения “живой” ТРП.

В настоящей работе представлен альтернативный расчет ММР полимеров, выполненный с помощью кинетического анализа схемы “живой” ТРП, и на его основе проведено прогнозирование результатов синтеза сверхразветвленных полимеров.

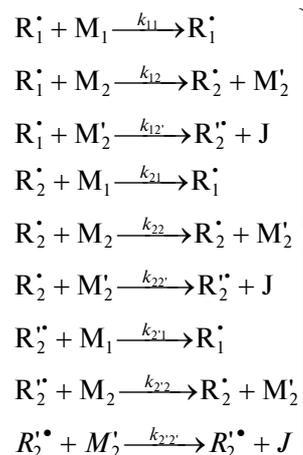
КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Рассмотрим ТРП моно- и дивинильного мономеров (M_1 и M_2 соответственно) в присутствии агента “живой” полимеризации RX , способного распадаться с образованием радикала роста R^\cdot и стабильного радикала X^\cdot , например нитроксильного [8]. Полная кинетическая схема полимеризации будет содержать следующие реакции.

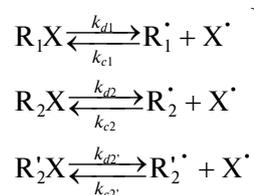
Реакции вещественного инициирования



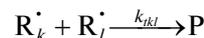
Реакции роста цепи



Реакции обратимого ингибирования



Реакции квадратичного обрыва цепи



Здесь M_2' – “подвешенная” двойная связь; R_i^\cdot – первичный радикал, образующийся при распаде инициатора; R_1^\cdot , R_2^\cdot и $R_2^{\cdot\cdot}$ – радикалы, образующиеся при реакции любого радикала с двойной связью моновинильного мономера, дивинильного мономера и с “подвешенной” двойной связью соответственно; J – узел сшивки, т.е. дивинильный мономер, у которого обе двойные связи прореагировали и превратились в два звена макромолекулы, принадлежащих двум разным ППЦ; P – “мертвая” полимерная цепь.

Решение системы дифференциальных уравнений, согласно этой кинетической схеме, в аналитическом виде невозможно. Поэтому упростим ее. Допустим, что все радикалы и двойные связи (двойные связи моно- и дивинильного мономеров и “подвешенная” двойная связь) имеют одинаковую реакционную способность, т.е. все константы сополимеризации равны единице. В этом случае будет образовываться сополимер, у которого относительное содержание мономерных звеньев в полимерной цепи будет соответствовать исходному соотношению мономеров. Такое допущение приближенно соответствует некоторым парам мономеров, встречающимся на практике – например, пары ди(мет)акрилат M_2 + моно(мет)акрилат M_1 или дивинилбензол M_2 + стирол M_1 . Тогда все константы скорости реакции

роста цепи обозначим $k_p = k_{11} = k_{12} = k_{12} = k_{21} = k_{22} = k_{22} = k_{21} = k_{2'2} = k_{2'2}$, все константы скорости реакции обратимого ингибирования $k_d = k_{d1} = k_{d2} = k_{d2}$, и $k_c = k_{c1} = k_{c2} = k_{c2}$, все константы скорости реакции квадратичного обрыва $k_{ikl} = k_r$.

Допустим также, что скорость дополнительно инициирования на всем протяжении остается постоянной величиной, равной w_i .

РАСЧЕТНЫЙ АППАРАТ

В работе [9] для такой схемы были получены уравнения для суммарных начальной и текущей концентрации двойных связей

$$[M]_0 = [M_1]_0 + 2[M_2]_0$$

$$[M] = [M_1] + 2[M_2] + [M_2']$$

В последнем уравнении текущие концентрации моновинильного и дивинильного мономеров, а также текущая концентрация “подвешенных” двойных связей равны

$$[M_1] = [M_1]_0(1 - C)$$

$$[M_2] = [M_2]_0(1 - C)^2$$

$$[M_2'] = 2[M_2]_0(1 - C)C, \quad (1)$$

где C – суммарная конверсия двойных связей мономеров.

Концентрация узлов сшивки, накопившихся к моменту времени, соответствующему конверсии двойных связей C :

$$[J] = [M_2]_0 C^2$$

Концентрация ППЦ в идеальном случае “живой” полимеризации равна начальной концентрации введенного агента “живой” полимеризации $[ППЦ] = [RX]_0$.

При условии отсутствия циклизации, т.е. реакции растущего радикала с “подвешенной” двойной связью своей же макромолекулы, концентрация полимерных молекул Pol равна разнице концентраций ППЦ и узлов сшивки

$$[Pol] = [RX]_0 - [M_2]_0 C^2$$

В результате в работе [9] были получены уравнения для расчета топологических параметров разветвленных макромолекул, а именно среднего количества узлов, “живых” концов и “подвешенных” двойных связей, приходящихся на одну макромолекулу,

$$J_{Pol} = \left(\frac{[RX]_0}{[M_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1} \quad (2)$$

$$RX_{Pol} = \left(1 - \frac{[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{-1} = 1 + J_{Pol} \quad (3)$$

$$(M_2')_{Pol} = 2 \frac{(1 - C)}{C} \left(\frac{[RX]_0}{[M_2]_0 C^2} - 1 \right)^{-1}$$

Средняя плотность разветвления увеличивается с конверсией в соответствии с уравнением

$$f_b = \frac{2[M_2]_0 C}{[M]_0}$$

Среднечисленная и среднемассовая степени полимеризации определяются отношением моментов ММР

$$P_n = \frac{\mu_1}{\mu_0}$$

$$P_w = \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

Нулевой, первый и второй моменты ММР равны

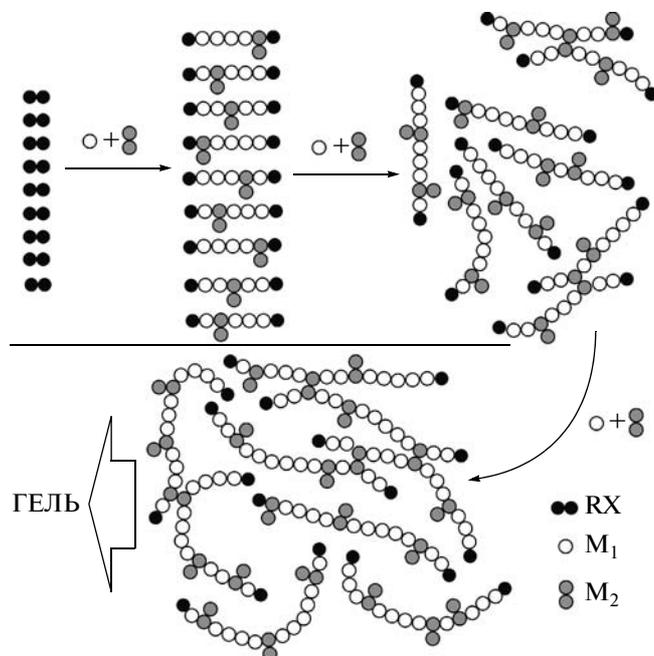
$$\mu_0 = \sum_{N=1}^{\infty} [Pol]_N$$

$$\mu_1 = \sum_{N=1}^{\infty} N [Pol]_N$$

$$\mu_2 = \sum_{N=1}^{\infty} N^2 [Pol]_N,$$

где $[Pol]_N$ – концентрация полимерных молекул, состоящих из N звеньев.

Для дальнейших расчетов рост полимерной цепи при “живой” ТРП целесообразно представить схематически:



Процесс начинается с образования ППЦ, имеющих “подвешенные” двойные связи, по которым ППЦ частично объединяются друг с другом при взаимодействии полимерного радикала одной цепи с “подвешенной” двойной связью другой ППЦ. Далее происходит объединение с еще

одной ППЦ или же с макромолекулой, состоящей из нескольких ППЦ, и, наконец, при определенных условиях может образоваться бесконечная непрерывная полимерная сетка – гель.

Заметим, что благодаря протеканию радикальной полимеризации в режиме “живых” цепей все ППЦ имеют одинаковую длину (идеальный случай), поэтому количество мономерных звеньев в любой полимерной молекуле пропорционально количеству первичных полимерных цепей i , из которых она состоит, и количеству мономерных звеньев $(P_n)_{\text{ППЦ}}$, из которых состоит каждая ППЦ. Таким образом,

$$N = i(P_n)_{\text{ППЦ}},$$

и при расчете моментов ММР необходимо учитывать распределение макромолекул лишь по количеству формирующих их ППЦ, а именно учитывать концентрации полимерных молекул $[\text{Pol}]_i$, различающихся количеством ППЦ.

При “живой” РП среднечисленная степень полимеризации ППЦ

$$(P_n)_{\text{ППЦ}} = \frac{[\text{M}]_0 C}{[\text{RX}]_0}$$

Учтем также, что концентрация полимерных молекул, состоящих из i ППЦ, равна

$$[\text{Pol}]_i = \frac{[\text{RX}]_i}{i},$$

где $[\text{RX}]_i$ – концентрация ППЦ, образующих полимерные молекулы, состоящие из i ППЦ.

Заметим, что

$$\sum_{i=1}^{\infty} [\text{RX}]_i = [\text{RX}]_0$$

Тогда уравнения для моментов ММР примут вид

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \sum_{i=1}^{\infty} [\text{Pol}]_i = [\text{Pol}] = [\text{RX}]_0 - [\text{M}_2]_0 C^2 \\ \mu_1 &= \sum_{i=1}^{\infty} i(P_n)_{\text{ППЦ}} [\text{Pol}]_i = (P_n)_{\text{ППЦ}} \sum_{i=1}^{\infty} i \frac{[\text{RX}]_i}{i} = [\text{M}]_0 C \\ \mu_2 &= \sum_{i=1}^{\infty} i^2 (P_n)_{\text{ППЦ}}^2 [\text{Pol}]_i = \\ &= (P_n)_{\text{ППЦ}}^2 \sum_{i=1}^{\infty} i^2 \frac{[\text{RX}]_i}{i} = \frac{[\text{M}]_0^2 C^2}{[\text{RX}]_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} i [\text{RX}]_i \end{aligned} \quad (4)$$

Следовательно, P_n и P_w разветвленных макромолекул, образующихся при “живой” ТРП, определяются выражениями

$$P_n = \frac{[\text{M}]_0 C}{[\text{RX}]_0 - [\text{M}_2]_0 C^2} \quad (5)$$

$$P_w = \frac{[\text{M}]_0 C}{[\text{RX}]_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} i [\text{RX}]_i \quad (6)$$

Для расчета второго момента ММР μ_2 и P_w требуется определить концентрацию $[\text{RX}]_i$. Для этого необходимо записать кинетическое дифференциальное уравнение, учитывающее мгновенную скорость изменения концентрации первичных полимерных цепей $[\text{RX}]_i$, принадлежащих макромолекулам, состоящим из i таких ППЦ.

Объединение макромолекул, состоящих из i первичных полимерных цепей (в дальнейшем, i -макромолекулы), с любыми другими макромолекулами происходит по реакции радикалов роста, принадлежащих ППЦ i -макромолекул, с “подвешенными” двойными связями других макромолекул со скоростью $k_p [\text{R}]_i [\text{M}'_2]$, а также реакции “подвешенных” двойных связей, принадлежащих ППЦ i -макромолекул, с радикалами роста других макромолекул со скоростью $k_p [\text{R}]_i [\text{M}'_2]$, т.е. скорость расходования i -макромолекул равна

$$\left(\frac{d[\text{Pol}]_i}{dt} \right)_{\text{cons}} = - \left(k_p [\text{R}]_i [\text{M}'_2] + k_p [\text{R}]_i [\text{M}'_2] \right)$$

Образование i -макромолекул происходит в результате ряда реакций радикалов роста, принадлежащих ППЦ j -макромолекул, с “подвешенными” двойными связями, принадлежащими ППЦ $(i-j)$ -макромолекул, со скоростью $k_p [\text{R}]_j [\text{M}'_{2i-j}]$. Таким образом, скорость формирования i -макромолекул равна

$$\left(\frac{d[\text{Pol}]_i}{dt} \right)_{\text{form}} = \sum_{j=1}^{i-1} k_p [\text{R}]_j [\text{M}'_{2i-j}]$$

Так как $[\text{Pol}]_i = [\text{RX}]_i / i$, дифференциальное уравнение для мгновенной скорости изменения концентрации $[\text{RX}]_i$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RX}]_i}{dt} &= i \frac{d[\text{Pol}]_i}{dt} = \\ &= -i \left(k_p [\text{R}]_i [\text{M}'_2] + k_p [\text{R}]_i [\text{M}'_2] \right) + i \sum_{j=1}^{i-1} k_p [\text{R}]_j [\text{M}'_{2i-j}] \end{aligned} \quad (7)$$

Поскольку при “живой” полимеризации все ППЦ в среднем имеют одинаковое количество “подвешенных” двойных связей, концентрация $[\text{M}'_2]_i$ равна произведению суммарной концентрации “подвешенных” двойных связей на долю ППЦ, входящих в состав макромолекул, состоящих из i ППЦ, в общем числе первичных полимерных цепей

$$[\text{M}'_2]_i = [\text{M}'_2] \frac{[\text{RX}]_i}{[\text{RX}]_0}$$

То же можно записать для концентрации $[R^*]_i$, так как способность ППЦ находиться в активной форме не зависит от того, к какой макромолекуле она принадлежит:

$$[R^*]_i = [R^*] \frac{[RX]_i}{[RX]_0}$$

Тогда уравнение (7) преобразуется к виду

$$\frac{d[RX]_i}{dt} = i \frac{k_p [R^*] [M_2]}{[RX]_0} \times \left(\frac{1}{[RX]_0} \sum_{j=1}^{i-1} [RX]_j [RX]_{i-j} - 2[RX]_i \right) \quad (8)$$

Поскольку скорость уменьшения суммарной концентрации всех двойных связей равна

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [R^*] [M],$$

а производная

$$\frac{dC}{d[M]} = -\frac{1}{[M]_0}, \quad (9)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_p [R^*] (1 - C)$$

Отношение уравнений (8) и (9) после подстановки в него выражения для $[M_2]$ (1) приводит к следующему дифференциальному уравнению:

$$\frac{d[RX]_i}{dC} = i \frac{2[M_2]_0 C}{[RX]_0} \times \left(\frac{1}{[RX]_0} \sum_{j=1}^{i-1} [RX]_j [RX]_{i-j} - 2[RX]_i \right) \quad (10)$$

Тогда (см. Приложение А) концентрация $[RX]_i$

$$[RX]_i = \frac{i^{i-1} [RX]_0}{i!} \left(\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{i-1} e^{-\frac{2i[M_2]_0 C^2}{[RX]_0}} \quad (11)$$

Подставляя уравнение (11) в формулу (4), получим

$$\mu_2 = \frac{[M]_0^2 C^2}{[RX]_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^i [RX]_0}{i!} \left(\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{i-1} e^{-\frac{2i[M_2]_0 C^2}{[RX]_0}} \quad (12)$$

Критическую конверсию, при которой второй момент ММР вырождается в бесконечность, что соответствует образованию бесконечной непрерывной полимерной сетки, легко определить, пользуясь признаком Даламбера на сходимость ряда [25] (см. Приложение Б). Критическая конверсия гелеобразования при “живой” ТРП равна

$$C_g = \sqrt{\frac{[RX]_0}{2[M_2]_0}} \quad (13)$$

Уравнение (13) абсолютно идентично выражению для критической конверсии гелеобразования, полученному в работе [20] при рассмотрении “живой” ТРП с применением иного расчетного аппарата, но также базирующегося на кинетическом подходе.

Поскольку при “живой” радикальной полимеризации все первичные полимерные цепи имеют одинаковую длину, разделив $[RX]_i$ на $[RX]_0$, получим массовую долю макромолекул, состоящих из i ППЦ

$$G_i = \frac{[RX]_i}{[RX]_0} = \frac{i^{i-1}}{i!} \left(\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} \right)^{i-1} \left(\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} e^{-\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0}} \right)^i \quad (14)$$

Заменив

$$\frac{2[M_2]_0 C^2}{[RX]_0} = \gamma, \quad (15)$$

получим

$$G_i = \frac{i^{i-1}}{\gamma i!} (\gamma e^{-\gamma})^i \quad (16)$$

Уравнение (16) – это выражение для расчета массовой доли макромолекул, состоящих из i первичных полимерных цепей, полученное Флори с применением статистического подхода [10]. Параметр γ – упоминаемый ранее индекс сшивки. Равенство

$$\gamma_g \frac{(P_n)_{\text{ППЦ}}}{(P_w)_{\text{ППЦ}}} = 1 \quad (17)$$

по теории Флори–Штокмайера соответствует моменту гелеобразования [11]. Поскольку при “живой” радикальной полимеризации все ППЦ в идеальном случае имеют одинаковую длину, т.е. $(P_w)_{\text{ППЦ}} = 1$, очевидно, что из уравнений (15) и $(P_n)_{\text{ППЦ}}$ (17) получается формула (13) для определения величины критической конверсии гелеобразования при “живой” ТРП. Таким образом, наблюдается полное соответствие кинетического и статистического подходов для описания данного процесса.

Полученные формулы описывают теоретические закономерности формирования сверхразветвленных структур, образующихся при “живой” ТРП в присутствии алкоксиамина. Можно полагать, что они также будут пригодны для описания процесса образования сверхразветвленных полимеров при “живой” ТРП с другим типом реакции, ответственной за обратимый перевод полимерной цепи из активной в спящую форму, и при “живой” ионной трехмерной полимеризации.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ
РЕЗУЛЬТАТОВ СИНТЕЗА

Прогнозирование структурных параметров сверхразветвленных полимеров, образующихся по механизму “живой” ТРП, было частично выполнено в работе [9].

Введем параметр Ψ , связанный с P_n и средними количествами узлов J_{Pol} и “живых” концов RX_{Pol} , приходящихся на макромолекулу, соотношениями

$$\Psi = \frac{P_n}{(P_n)_{ППЦ}} - 1 = J_{Pol} = RX_{Pol} - 1 \quad (18)$$

На рис. 1 в координатах, позволяющих объединить различные начальные условия синтеза, представлены зависимости коэффициента полидисперсности и параметра Ψ от конверсии, приведенной к критической конверсии гелеобразования. Видно, что в точке геля P_n образующихся макромолекул равна удвоенной степени полимеризации ППЦ, а P_w стремится к бесконечности. При этом в большом интервале конверсий (от 0 до $0.8C_g$) наблюдается незначительное увеличение коэффициента полидисперсности, а при приближении к гель-точке его величина резко возрастает. Именно эта стадия соответствует образованию сверхразветвленных макромолекул, поэтому синтез сверхразветвленных полимеров методом “живой” ТРП начинается только по достижении конверсии $\sim 0.8C_g$ и должен осуществляться до конверсии, предельно близкой к критической конверсии гелеобразования. Следует заметить, что при высоких значениях C_g темп увеличения коэффициента полидисперсности по отношению к конверсии будет ниже, что позволяет проводить синтез сверхразветвленных полимеров с меньшим риском получения нерастворимой полимерной сетки. Однако полное подавление гелеобразования вплоть до $C = 100\%$ [2–6] может привести к тому, что к концу процесса состояние полимеризационной системы будет соответствовать некой точке *A* (рис. 1), когда коэффициент полидисперсности имеет еще низкое значение, т.е. когда образовался лишь слаборазветвленный полимер.

Величины средних количеств узлов и “живых” концов, приходящихся на одну макромолекулу, ограничены максимальными значениями, равными при критической конверсии единице и двум соответственно. Равенство количества узлов и полимерных молекул (как сложных макромолекул, состоящих из нескольких ППЦ, так и отдельных, не объединившихся ППЦ) в полимеризующейся системе в момент гелеобразования $J_{Pol} = 1$, по нашему мнению, является физическим смыслом условия гелеобразования и может служить для определения теоретической гель-точки без необходимости расчета ММР полимерных молекул, изменяющегося по ходу полимеризации.

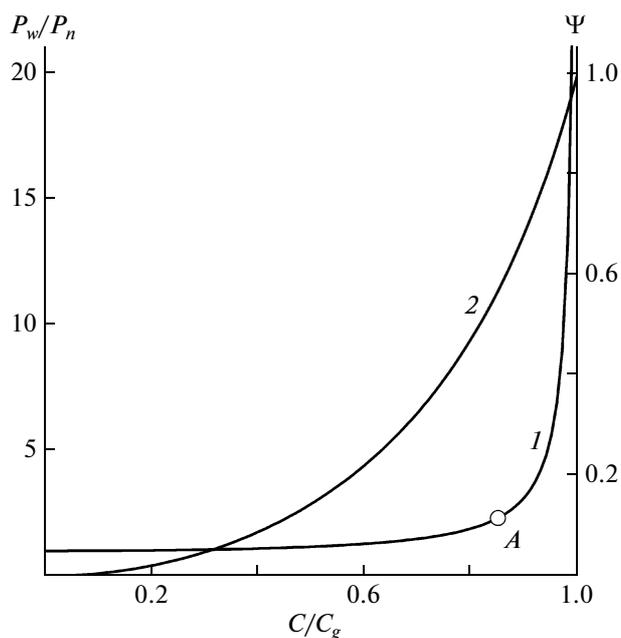


Рис. 1. Зависимости коэффициента полидисперсности (1) и параметра Ψ (2) от конверсии, приведенной к критической конверсии гелеобразования, C/C_g при любых начальных условиях синтеза, рассчитанные по уравнениям (2), (3), (5), (6), (11), (13), (18).

кул, изменяющегося по ходу полимеризации. Данный физический смысл условия гелеобразования согласуется с критерием гелеобразования Флори (17), но более ясный в отличие от определения индекса сшивки γ [10].

Представленные результаты усредненные и не отражают полной картины того, что представляет собой полимерный продукт при “живой” ТРП до момента гелеобразования. Очевидно, что в системе будут присутствовать как отдельные первичные полимерные цепи, не объединенные с другими ППЦ, так и макромолекулы, состоящие из нескольких ППЦ. Очевидно, что отдельные ППЦ, так же как и макромолекулы, состоящие из двух ППЦ, не характеризуются сверхразветвленной структурой. Поэтому необходимо решить вопрос, какие макромолекулы можно отнести к сверхразветвленным, а какие являются лишь разветвленными.

По определению Ю.Д. Семчикова [26], “макромолекулы сверхразветвленных полимеров, в отличие от разветвленных, не имеют явно выраженной основной цепи”. Добавим к приведенному определению важную особенность сверхразветвленных макромолекул, обеспечивающую им уникальные свойства, так востребованные в настоящее время в различных отраслях науки и техники. У сверхразветвленных макромолекул свобода перемещения коротких отрезков цепи, из которых она состоит, ограничена по сравнению с

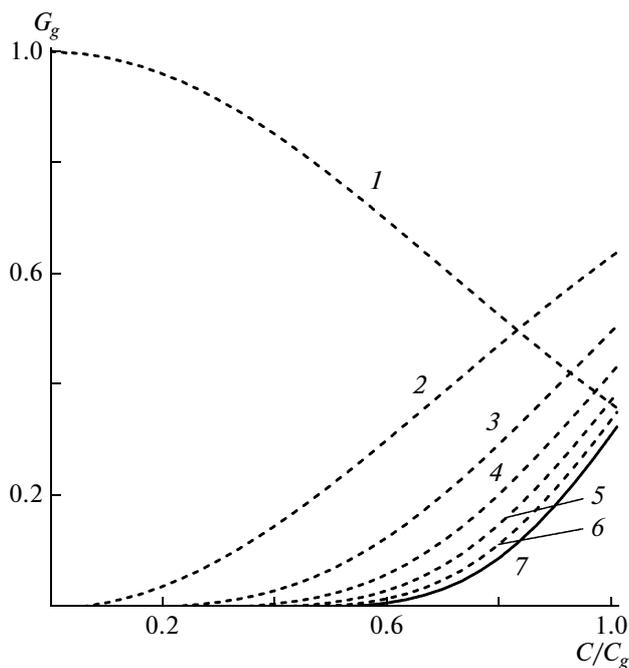


Рис. 2. Конверсионная зависимость массовой доли макромолекул G_g с фактором Зимма $g = 1$ (1), $g < 0.8$ (2), $g < 0.69$ (3), $g < 0.62$ (4), $g < 0.57$ (5), $g < 0.53$ (6) и $g < 0.49$ (7) в составе полимерного продукта, образующегося в предгелевый период “живой” ТРП. Пояснения в тексте.

линейными и слабо разветвленными аналогами. Как следствие, размеры сверхразветвленных макромолекул в растворе меньше размеров линейных и слабо разветвленных макромолекул той же ММ.

Обычно для сравнения размеров линейных и разветвленных макромолекул пользуются так называемым фактором Зимма g , равным отношению квадратов радиуса инерции разветвленной и линейной макромолекул одинаковой ММ

$$g = \frac{R_{gbr}^2}{R_{glin}^2}$$

Будем считать, что сверхразветвленной является такая макромолекула, для которой фактор Зимма $g < 0.5$, т.е. макромолекула, у которой квадрат радиуса инерции уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с макромолекулой линейного строения той же ММ. В работе [27] приводятся теоретические значения фактора Зимма для макромолекул с разным количеством разветвленных единиц. В нашем случае разветвленной единицей является узел сшивки двух ППЦ, который имеет функциональность $f = 4$. Для случайного распределения длины отрезков полимерной цепи между разветвляющими мономерными единицами при равновесной смеси всех возможных конфигураций разветвленной макромолекулы даны следующие значения g для разного количества разветвляющих единиц n в макромолекуле: при $n = 0$ величина $g = 1$, при $n = 1$ фактор Зимма равен $g = 0.8$,

при $n = 2g = 0.69$, при $n = 3g = 0.62$, при $n = 4g = 0.57$, при $n = 5g = 0.53$, при $n = 6g = 0.49$ и т.д. Таким образом, к сверхразветвленным макромолекулам можно отнести полимерные молекулы, имеющие не менее шести разветвленных единиц, т.е. не менее семи ППЦ.

С помощью уравнения (14) можно оценить массовую долю макромолекул, отличающихся количеством ППЦ. На рис. 2 представлены конверсионные зависимости массовой доли G_g макромолекул с различным фактором Зимма. Кривая 1 показывает расход отдельных ППЦ ($g = 1$); кривая 2 – массовую долю всех макромолекул, кроме ППЦ ($g < 0.8$); кривая 3 – массовую долю всех макромолекул, кроме ППЦ и макромолекул, состоящих из двух ППЦ ($g < 0.69$), и т.д. Кривая 7 соответствует массовой доле всех макромолекул, кроме ППЦ и макромолекул, состоящих из двух, трех, четырех, пяти и шести ППЦ, т.е. макромолекул с фактором Зимма $g < 0.49$. Именно эта кривая дает информацию о накоплении макромолекул, которые по принятому выше критерию относятся к сверхразветвленным.

Следовательно, при любых условиях получения сверхразветвленных полимеров методом “живой” ТРП теоретическая массовая доля макромолекул, которые можно считать сверхразветвленными, не превышает 0.31 и имеет максимальное значение при критической конверсии гелеобразования. Это не означает, что метод ТРП уступает по своим возможностям другим одностадийным способам получения сверхразветвленных полимеров, поскольку и там наблюдается подобная картина.

Таким образом, разработан математический аппарат, описывающий образование разветвленных и сверхразветвленных полимеров, формирующихся в предгелевый период “живой” ТРП. На его основе теоретически показано, что полимерный продукт представляет собой смесь макромолекул различной степени разветвленности, а массовая доля сверхразветвленных макромолекул составляет не более трети от всего полимерного вещества. Установлено, что статистический и кинетический подходы для описания ТРП приводят к одинаковым результатам.

Автор выражает благодарность В.И. Иржаку и В.П. Грачеву за ценные замечания при подготовке данной работы к публикации.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Решение дифференциального уравнения (10)

Дифференциальное уравнение

$$\frac{d[\text{RX}]_i}{dC} = i \frac{2[M_2]_0 C}{[\text{RX}]_0} \times \left(\frac{1}{[\text{RX}]_0} \sum_{j=1}^{i-1} [\text{RX}]_j [\text{RX}]_{i-j} - 2[\text{RX}]_i \right) \quad (\text{A1})$$

решали последовательно для каждого i , начиная с $i = 1$.

При $i = 1$ оно примет вид

$$\frac{d[\text{RX}]_1}{dC} = -\frac{2[\text{M}_2]_0 C}{[\text{RX}]_0} 2[\text{RX}]_1$$

Тогда концентрация $[\text{RX}]_1$

$$[\text{RX}]_1 = [\text{RX}]_0 e^{-\frac{2[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}$$

При $i = 2$ с учетом $[\text{RX}]_1$

$$\frac{d[\text{RX}]_2}{dC} = 4[\text{M}_2]_0 C e^{-\frac{4[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}} - \frac{8[\text{M}_2]_0 C}{[\text{RX}]_0} [\text{RX}]_2$$

Тогда концентрация $[\text{RX}]_2$

$$[\text{RX}]_2 = 2[\text{M}_2]_0 C^2 e^{-\frac{4[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}$$

При $i = 3$ с учетом $[\text{RX}]_1$ и $[\text{RX}]_2$

$$\frac{d[\text{RX}]_3}{dC} = \frac{24[\text{M}_2]_0^2 C^3}{[\text{RX}]_0} e^{-\frac{6[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}} - \frac{12[\text{M}_2]_0 C}{[\text{RX}]_0} [\text{RX}]_3$$

Тогда концентрация $[\text{RX}]_3$

$$[\text{RX}]_3 = 6 \frac{[\text{M}_2]_0^2 C^4}{[\text{RX}]_0} e^{-\frac{6[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}$$

При $i = 4$ с учетом $[\text{RX}]_1$, $[\text{RX}]_2$ и $[\text{RX}]_3$

$$\frac{d[\text{RX}]_4}{dC} = \frac{128[\text{M}_2]_0^3 C^5}{[\text{RX}]_0^2} e^{-\frac{8[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}} - \frac{16[\text{M}_2]_0 C}{[\text{RX}]_0} [\text{RX}]_4$$

Тогда концентрация $[\text{RX}]_4$

$$[\text{RX}]_4 = 21.3(3) \frac{[\text{M}_2]_0^3 C^6}{[\text{RX}]_0^2} e^{-\frac{8[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}$$

При $i = 5$ с учетом $[\text{RX}]_1$, $[\text{RX}]_2$, $[\text{RX}]_3$ и $[\text{RX}]_4$

$$\frac{d[\text{RX}]_5}{dC} = \frac{666.6(6)[\text{M}_2]_0^4 C^7}{[\text{RX}]_0^3} e^{-\frac{10[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}} - \frac{20[\text{M}_2]_0 C}{[\text{RX}]_0} [\text{RX}]_5$$

Тогда концентрация $[\text{RX}]_5$

$$[\text{RX}]_5 = 83.3(3) \frac{[\text{M}_2]_0^4 C^8}{[\text{RX}]_0^3} e^{-\frac{10[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}$$

Можно и дальше получать решение для других $[\text{RX}]_i$, но уже сейчас просматривается зависимость $[\text{RX}]_i$ от величины i

$$[\text{RX}]_i = A_i [\text{RX}]_0 \left(\frac{[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0} \right)^{i-1} e^{-\frac{2i[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}, \quad (\text{A2})$$

в которой коэффициент A_i равен

$$A_i = \frac{i}{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} A_j A_{i-j} \quad \text{при} \quad A_1 = 1 \quad (\text{A3})$$

Численные значения последующих пяти коэффициентов, рассчитанные по формуле (A3), следующие: $A_6 = 345.6$; $A_7 = 1493.95(5)$; $A_8 = 6657.6254\dots$; $A_9 = 30368.0571\dots$; $A_{10} = 141093.4744\dots$

Уравнение (A3) представляет собой единое нелинейное рекуррентное соотношение, которое не поддается математическому анализу. На основе численных значений A_i удалось подобрать формулу для их расчета

$$A_i = \frac{i}{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} A_j A_{i-j} = \frac{i}{i-1} \times \frac{2^{i-1} i^{i-2}}{i(i-2)!} = \frac{2^{i-1} i^{i-1}}{i!}$$

Тогда концентрация $[\text{RX}]_i$

$$[\text{RX}]_i = \frac{i^{i-1} [\text{RX}]_0 \left(\frac{2[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0} \right)^{i-1}}{i!} e^{-\frac{2i[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Определение критической конверсии гелеобразования с помощью признака Даламбера на сходимость ряда

Признак Даламбера: если имеется ряд с положительными членами $u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n + \dots$ и отношение $(n+1)$ -го члена к n -му члену при $n \rightarrow \infty$ имеет (конечный) предел l , т.е.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{u_{n+1}}{u_n} = l,$$

то ряд сходится в случае $l < 1$; ряд расходится в случае $l > 1$.

Второй момент ММР

$$\mu_2 = \frac{[\text{M}]_0^2 C^2}{[\text{RX}]_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^i [\text{RX}]_0 \left(\frac{2[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0} \right)^{i-1}}{i!} e^{-\frac{2i[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}}$$

Заменим $\frac{2[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0} e^{-\frac{2i[\text{M}_2]_0 C^2}{[\text{RX}]_0}} = a$, тогда

$$\mu_2 = \frac{[\text{M}]_0^2}{2[\text{M}_2]_0} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{i^i a^i}{i!} \quad (\text{B1})$$

Отношение $(n+1)$ -го члена к n -му члену ряда (B1)

$$\begin{aligned} \frac{u_{n+1}}{u_n} &= \frac{(n+1)^{n+1} a^{n+1} n!}{(n+1)! n^n a^n} = \frac{a(n+1)^{n+1}}{(n+1)n^n} = \\ &= a \frac{(n+1)^n}{n^n} = a \left(1 + \frac{1}{n} \right)^n \end{aligned}$$

Тогда

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{u_{n+1}}{u_n} = \lim_{n \rightarrow \infty} a \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = a \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n =$$

$$= ae = \frac{2[M_2]_0 C_g^2}{[RX]_0} e^{1 - \frac{2[M_2]_0 C_g^2}{[RX]_0}}$$

Когда этот предел меньше единицы, второй момент ММР имеет конечное значение, и полимеризационная система представляет собой смесь макромолекул разной степени разветвленности. Когда предел больше единицы, второй момент ММР вырождается в бесконечность, и полимеризационная система характеризуется наличием бесконечной полимерной сетки. Таким образом, критическим условием гелеобразования является равенство

$$\frac{2[M_2]_0 C_g^2}{[RX]_0} e^{1 - \frac{2[M_2]_0 C_g^2}{[RX]_0}} = 1$$

Решение данного уравнения относительно критической конверсии гелеобразования приводит к выражению

$$C_g = \sqrt{\frac{[RX]_0}{2[M_2]_0}}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев Г.В., Бубнова М.Л. // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.
2. Sato T., Sato N., Seno M., Hirano T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 19. P. 3038.
3. Sato T., Ihara H., Hirano T., Seno M. // Polymer. 2004. V. 45. № 22. P. 7491.
4. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
5. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2096.
6. Курмаз С.В., Грачев В.П., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8. С. 1480.
7. Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1589.
8. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
9. Курочкин С.А., Грачев В.П., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 347.
10. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3096.
11. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. № 4. P. 125.
12. Gordon M. // Proc. Roy. Soc. A. 1962. V. 268. № 1333. P. 240.
13. Macosko C.W., Miller D.R. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 199.
14. Pearson D.S., Graessley W.W. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 528.
15. Иржак В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 275.
16. Кучанов С.И., Письмен Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 9. С. 2035.
17. Mikos A.G., Takoudis C.G., Peppas N.A. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 8. P. 2174.
18. Tobita H., Hamielec A.E. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. P. 3098.
19. Zhu S., Hamielec A.E. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 12. P. 3131.
20. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.
21. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2106.
22. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 5.
23. Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 2. С. 58.
24. Wang R., Luo Y., Li B., Zhu S. // Macromolecules. 2009. V. 42. № 1. P. 85.
25. Пискунов Н.С. Дифференциальное и интегральное исчисления для ВТУЗов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962.
26. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Изд. центр "Академия", 2005.
27. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. P. 1301.

Сдано в набор 02.10.2009 г.

Подписано к печати 16.12.2009 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 22.0

Усл. кр.-отг. 4.1 тыс.

Уч.-изд. л. 22.1

Бум. л. 11.0

Тираж 180 экз.

Зак. 984

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6

УДК 541.64:539.3

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2010 г. В. А. Жорин*, М. Р. Киселев**

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

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

Поступила в редакцию 14.10.2008 г.

Принята в печать 29.04.2009 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовали тепловые эффекты, наблюдаемые после пластического деформирования ПП под давлением в диапазоне 0.5–3.0 ГПа. На термограммах присутствуют экзотермический пик при 149°C, связанный с холодной кристаллизацией, и эндотермический пик плавления при 162°C. Энтальпии фазовых переходов зависели от давления и степени деформации, определяемой углом поворота наковален. Обработку под давлением проводили на заземленных и изолированных наковальнях. УФ-облучение образцов, обработанных под давлением, снижало энтальпию обоих тепловых процессов.

В результате пластического деформирования на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена в твердых телах различной химической природы формируется высокодефектная структура. После такой обработки многие материалы зачастую переходят в рентгеноаморфное состояние. Так, по данным РСА, образцы ПП после деформирования под давлением 2 ГПа переходили в смектическую форму [1]. В работах [2, 3] было установлено, что на дифрактограммах ПП, деформированного при давлении 1 ГПа, отсутствовали рефлексы кристаллической фазы, а два широких диффузных гало свидетельствовали либо о потере трехмерного порядка, либо о формировании кристаллитов с размером областей когерентного рассеяния не более 2–4 нм. В работах [4, 5] методом ДСК было установлено, что в ПП, структура которого формировалась под давлением 2 ГПа, $T_{пл}$ могла быть на 12 градусов ниже, чем в исходном полимере, при этом уменьшение энтальпии могло достигать 30%, а снижение температуры стеклования составляло 20 градусов [3, 6, 7].

Известно, что $T_{пл}$ и T_c полимеров возрастают на 150–170 градусов при увеличении давления на 1 ГПа. Таким образом, после деформирования ПП под давлением 0.5 ГПа полимер находится в стеклообразном состоянии. При снятии давления

в образцах, естественно, начинаются релаксационные процессы, развивающиеся во времени тем интенсивнее, чем выше температура образца.

Представляло интерес исследовать методом ДСК процессы, сопровождающие восстановление структуры ПП, находящегося после обработки под давлением в высокодефектном состоянии, максимально сократив при этом промежуток времени между завершением обработки под давлением и калориметрическими измерениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошкообразный изотактический ПП с $M_w = 3.5 \times 10^5$, $M_n = 7.7 \times 10^4$, показателем текучести расплава 1.8 г/10 мин, $T_{пл} = 160^\circ\text{C}$, энтальпией плавления $\Delta H = 67$ Дж/г.

Полимер обрабатывали при комнатной температуре при давлении 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 и 3.0 ГПа на наковальнях из каленой стали ХВГ. Образцы полимера после обработки под давлением представляли собой прозрачные диски со слабой желто-зеленой окраской, которые при растяжении разрушались без образования шейки.

Калориметрические исследования образцов ПП проводили в диапазоне температур 0–200°C на калориметре DSC Q100 фирмы “TA Instruments” в режиме модуляции при скорости нагрева 5 град/мин; масса образцов составляла 1–2 мг. При обычных ДСК-исследованиях температура в калориметре повышается линейно, а в режиме модуляции на линейный рост накладыва-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00048).

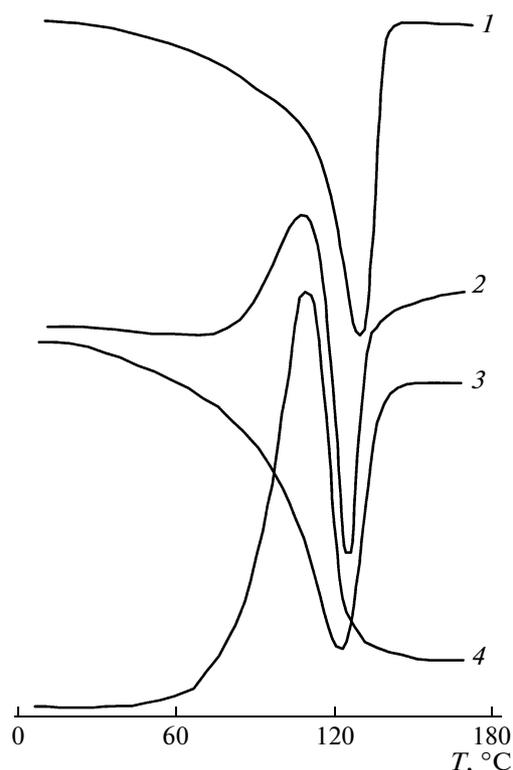


Рис. 1. Термограммы общего теплового потока для исходного ПП (1), ПП, обработанного под давлением 0.5 ГПа (2), а также термограммы обратимого (3) и необратимого (4) тепловых потоков для ПП, деформированного при 0.5 ГПа.

ется синусоидальная мода. Получаемые данные обрабатывали с помощью метода Фурье.

УФ-облучение полимерных образцов осуществляли УФ-лампой в течение 15 мин. Время между завершением деформирования под давлением и началом ДСК-исследования не превышало 40 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме исходного ПП присутствовал одиночный экзотермический пик с энтальпией 67 Дж/г и максимумом при 162 °С, соответствующим $T_{пл}$ полимера.

Режим модуляции позволяет разделить общий тепловой поток на обратимую и необратимую составляющие. Необратимый тепловой поток описывает изменения в образцах, которые можно наблюдать только при первом нагревании образцов (например, тепловыделение при химических превращениях). Обратимый тепловой поток соответствует тепловым процессам, которые протекают в образцах и при повторном нагревании (например, плавление). Часто температурные диапазоны тепловых процессов разного знака перекрываются, и поэтому оценить их энтальпии не пред-

ставляется возможным. В таких случаях режим модуляции позволяет получать более точную информацию о характеристиках изучаемых процессов.

Для исходного ПП энтальпия плавления для обратимого теплового потока составила 20 Дж/г, а для необратимого – 45 Дж/г. Малое значение энтальпии в случае обратимого теплового потока указывает на то, что ПП при охлаждении со скоростью 10 град/мин плохо кристаллизуется из расплава, и при повторном нагревании энтальпия плавления составляет всего 20 Дж/г.

На термограмме общего теплового потока для образца, деформированного при 0.5 ГПа, наблюдается суперпозиция перекрывающихся экзо- и эндотермических пиков, определить энтальпию которых по такой термограмме невозможно (рис. 1). В то же время на термограмме обратимого теплового потока присутствовал одиночный эндотермический пик с максимумом при 156 °С и энтальпией 50 Дж/г, а на термограмме необратимого теплового потока – одиночный экзотермический пик с максимумом при 149 °С и энтальпией 44 Дж/г (рис. 1). Таким образом, режим модуляции позволил разделить два перекрывающихся пика, описывающих тепловые процессы разного знака. Эндотермический пик, лежащий при более высокой температуре, связан с плавлением ПП, а экзотермический – с его кристаллизацией; энтальпии экзо- и эндопроцессов в этом случае были близки.

Термограммы общих тепловых потоков образцов ПП после обработки при 1 ГПа по внешнему виду полностью повторяли термограммы образцов, обработанных при 0.5 ГПа, – они представляли собой суперпозицию сильно перекрывающихся низкотемпературного экзо- и высокотемпературного эндо-пика. В этом случае энтальпии экзо- и эндо-процессов, полученные в режиме модуляции, близки по абсолютной величине и практически совпадали с энтальпией плавления исходного ПП (рис. 2).

На термограммах общих тепловых потоков для образцов, обработанных при 1.5, 2.0, 2.5 и 3.0 ГПа, присутствовали одиночные эндотермические пики, энтальпии которых лежали в диапазоне 40–50 Дж/г. В то же время режим модуляции позволил выделить в общем тепловом потоке обратимую и необратимую составляющие (рис. 3). В случае обратимых тепловых потоков на термограммах можно наблюдать одиночные эндотермические пики плавления ПП, энтальпии которых уменьшались по мере увеличения давления обработки (рис. 2).

Термограммы необратимых тепловых потоков для этих образцов представляли собой суперпозицию сильно перекрывающихся экзо- и эндотермических пиков (рис. 3). Было проведено раз-

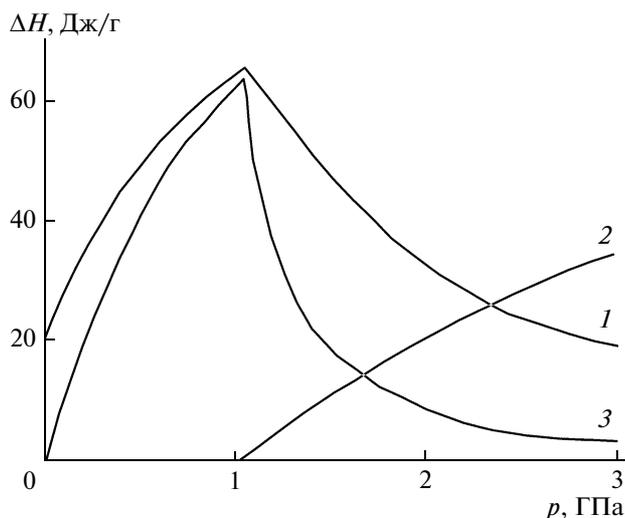


Рис. 2. Барические зависимости энтальпий плавления ПП для обратимого (1) и необратимого (2) тепловых потоков, а также процесса кристаллизации (3).

деление пиков по базовой линии, как показано на рис. 3.

Таким образом, в образцах исходно кристаллического ПП, находящегося после пластического деформирования под высоким давлением в рентгеноаморфном состоянии, при нагревании протекает процесс холодной кристаллизации. Зависимость энтальпии кристаллизации от давления обработки имеет экстремальный характер с максимумом при 1 ГПа.

При давлении обработки не более 1 ГПа энтальпия кристаллизации по абсолютной величине совпадает с энтальпией плавления полимера. В диапазоне давлений 1–3 ГПа энтальпия плавления в деформированных образцах снижается на 25%, а энтальпия кристаллизации уменьшается практически до нуля. Следовательно, полимер, прошедший обработку под давлением 3 ГПа, по своим характеристикам близок к исходному полимеру. Формально это может означать, что по мере увеличения давления при деформировании в полимере протекают процессы формирования кристаллической структуры, что противоречит данным РСА.

Можно предположить также, что по мере повышения давления в полимере формируется такая надмолекулярная структура, для которой характерна маленькая энтальпия кристаллизации. О подобном варианте восстановления кристаллической структуры из высокодефектного состояния свидетельствуют данные, полученные для ПЭ. В результате пластического деформирования под высоким давлением в образцах ПЭ формируется рентгеноаморфное состояние. При нагревании этих образцов кристаллическая структура полимера восстанавливается, но при этом на ДСК-

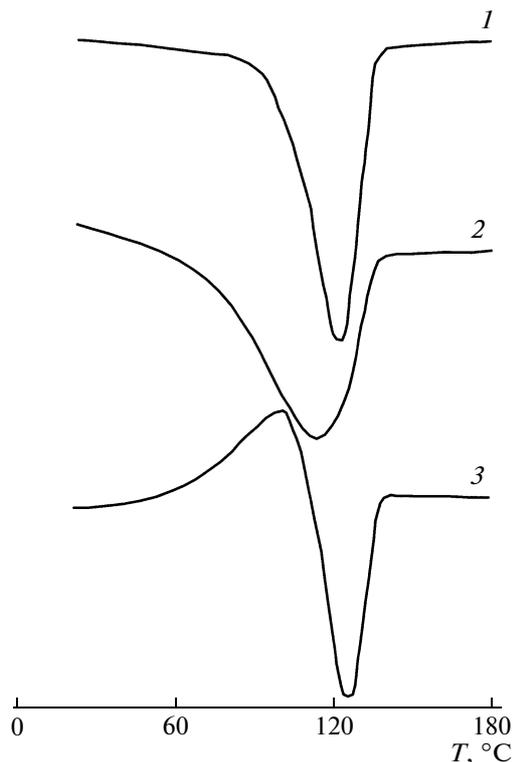


Рис. 3. Термограммы ПП, обработанного при давлении 1.5, 2.0, 2.5 и 3.0 ГПа: 1 – общий тепловой поток, 2 – обратимый тепловой поток, 3 – необратимый тепловой поток.

термограммах при температурах ниже $T_{пл}$ не удается зарегистрировать тепловые процессы, соответствующие кристаллизации.

Тот факт, что в полимере ниже $T_{пл}$ протекает процесс кристаллизации, свидетельствует о высокой подвижности фрагментов макромолекул в указанном температурном диапазоне. В процессе пластического деформирования под высоким давлением в полимерах формируются структурные дефекты, являющиеся ловушками для электронов. При нагревании таких образцов в температурных диапазонах, в которых увеличивается молекулярная подвижность (расстекловывание, плавление и т.д.), происходит вынос захваченных электронов – возникают так называемые термостимулированные токи. В исходном ПП, поляризованном по стандартной методике, в температурном диапазоне 80–120°C не удается зарегистрировать токов деполяризации. В образцах ПП, подвергнутых деформированию под высоким давлением в этом температурном диапазоне, проявляется интенсивный максимум тока [8]. Подобный пик удастся обнаружить на образцах, подвергнутых обработке в коронном разряде, но в данном случае энергия активации подвижности макромолекул, лежащих на поверхности полимерной пленки, в 4 раза больше, чем энергия ак-

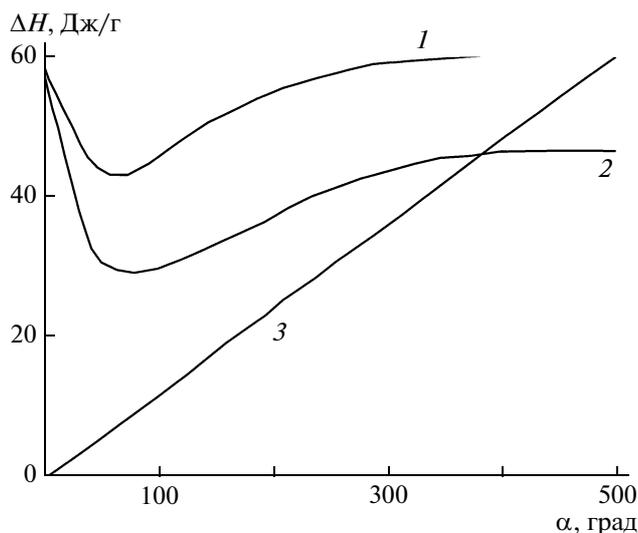


Рис. 4. Зависимости энтальпии плавления (1, 2) и кристаллизации (3) ПП от угла поворота наковален при давлении обработки: 1 (1, 3) и 3 ГПа (2).

тивации подвижности макромолекул, находящихся в объеме образца.

Большое значение для правильного понимания изучаемых тепловых эффектов имеет вопрос о термической устойчивости полимера, подвергнутого пластическому деформированию под давлением. Для ответа на этот вопрос образцы исходного и обработанного под давлением 1 ГПа (угол поворота наковален 600°) полимера подвергли термогравиметрическому анализу. Оказалось, что в исходном и обработанном полимере потеря массы начиналась в диапазоне $190\text{--}200^\circ\text{C}$, и при этом скорость изменения массы образцов практически совпадала.

Протекание кристаллизации может существенно зависеть от ММ полимера. При обработке под высоким давлением в ПП протекают деструкционные процессы, приводящие к снижению ММ полимера. В случае ПП снижение ММ

Энтальпии кристаллизации и плавления ПП, обработанного при разном давлении на заземленных и изолированных наковальнях, а также подвергнутого УФ-облучению после деформирования на заземленных наковальнях

Процесс	Давление, ГПа	Энтальпия образцов, Дж/г		
		заземленных	изолированных	УФ-облученных
Кристаллизация	1	65	35	15
	3	8	12	6
Плавление	1	65	76	24
	3	50	52	25

слабо зависит от давления, а в основном определяется степенью деформации — углом поворота наковален. В этой связи представляло интерес проследить за процессом развития тепловых эффектов в ПП в зависимости от угла поворота наковален при давлении 1 и 3 ГПа.

Термограммы образцов, деформированных под давлением 1 и 3 ГПа и при угле поворота наковален, начиная с 40° вплоть до 400° , представляли собой одиночные эндотермические пики. Режим модуляции в обоих случаях позволил выделить на таких термограммах экзотермические процессы, относящиеся к кристаллизации, и эндотермические, соответствующие плавлению (рис. 4). Для образцов, обработанных под давлением 1 ГПа, энтальпия кристаллизации линейно возрастала с увеличением угла поворота наковален. Для образцов, деформированных при 3 ГПа, величина энтальпии практически не зависела от степени деформации и составила всего $5\text{--}8$ Дж/г.

Таким образом, снижению степени полимеризации полимера по мере увеличения деформации при обработке под давлением 1 ГПа сопутствует линейный рост энтальпии кристаллизации. Уменьшение ММ полимера при деформировании под давлением 3 ГПа лишь ненамного больше, чем при обработке под давлением 1 ГПа, но при этом угловая зависимость энтальпии кристаллизации оказывается вырожденной.

Угловые зависимости энтальпий кристаллизации, полученные для разного давления обработки, совпадали по форме, но несколько различались по величине (рис. 4). Образцам, обработанным при более высоком давлении, с более низкими значениями степени полимеризации, соответствуют меньшие значения энтальпии плавления.

Ячейка высокого давления для пластического деформирования образцов ПП представляет собой конденсатор — между двумя проводящими обкладками (наковальнями) находится слой диэлектрика. В таком случае свойства полимера, формируемые при деформировании, должны зависеть от состояния обкладок конденсатора, т.е. от электрофизических условий, при которых проводится обработка под давлением. Все описанные выше результаты были получены на образцах, обработанных под давлением на заземленных наковальнях.

Представляло интерес провести ДСК-исследование образцов, обработанных под давлением на изолированных наковальнях. С этой целью под опорные поверхности наковален подкладывали листы промасленной бумаги общей толщиной $0.8\text{--}1.0$ мм.

В полимерных образцах, подвергаемых пластическому деформированию под высоким давлением, протекают два процесса: формирование

и движение структурных дефектов, а также инжектирование в полимер электронов из металла наковален. Структурные дефекты являются ловушками для инжектированных электронов. Таким образом, в образцах при сбросе давления часть дефектов с захваченными электронами выходит из образцов, а часть может остаться. Сформировавшиеся в полимере заряды проявляются в сильной наэлектризованности образцов и слабой желто-зеленой окраске. При нагревании таких образцов структурные дефекты начинают двигаться и переносят захваченные электроны. Данный эффект проявляется в возникновении термостимулированных токов [9]. Глубина ловушек в полимерах может достигать 2.5 эВ.

Таким образом, процессы структурных преобразований при нагревании полимеров, деформированных под высоким давлением, протекают по сути дела в электрических полях.

УФ-облучение полимеров, содержащих захваченные электроны, приводит к эффекту отбеливания – выбиванию электронов из структурных ловушек. В этой связи различные образцы ПП, обработанные под давлением, подвергали УФ-облучению.

В таблице представлены результаты ДСК-исследования различных образцов ПП, деформированных под давлением 1 ГПа, которые свидетельствуют о том, что энтальпия процесса кристаллизации в образцах, обработанных на изолированных наковальнях, была ниже, чем в образцах, обработанных на заземленных наковальнях. К еще более сильному снижению энтальпии кристаллизации приводило УФ-облучение образцов, обработанных на заземленных наковальнях.

В случае обработки под давлением 3 ГПа при малых значениях энтальпии не приходится говорить о сколь-нибудь значимом эффекте.

Что касается плавления, то различия между обработкой на заземленных и изолированных наковальнях практически нет. В то же время УФ-облучение приводило к сильному снижению энтальпии плавления в образцах, обработанных на заземленных наковальнях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
2. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
3. Компаниец Л.В., Красоткина И.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Никольский В.Г., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 792.
4. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
5. Жорин В.А., Свистунов В.А., Зеленецкий А.Н., Решетников И.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 687.
6. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153.
7. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
8. Жорин В.А., Луцейкин Г.А., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2163.

УДК 541(64+14):539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БОКОВЫХ ХРОМОФОРНЫХ ГРУПП

© 2010 г. И. В. Гофман, Л. И. Субботина, М. Я. Гойхман,
И. В. Абалов, А. В. Якиманский, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 25.05.2009 г.

Принята в печать 07.09.2009 г.

Исследованы особенности механического и термомеханического поведения пленок полиамидоимида гребнеобразной структуры с длинными боковыми цепями в зависимости от концентрации последних. Выявлен немонотонный характер изменения ряда механических характеристик при вариации состава материала. Сравнение результатов механических испытаний с денситометрическими данными позволило сделать заключения о характере изменения структурной организации пленок по мере роста концентрации боковых фрагментов в макроцепях. Показана роль пластификационных процессов в поведении этих материалов при нагревании. Обсуждается возможность практического использования обнаруженных эффектов для оптимизации режимов термостимулированной поляризации пленок.

Многие годы внимание исследователей привлекают полимеры, в элементарных звеньях которых присутствуют длинные боковые группировки, ковалентно присоединенные к основной цепи. Эти системы известны в химии высокомолекулярных соединений как гребнеобразные полимеры [1]. Такое строение макроцепей обеспечивает возможность реализации различных пространственно-организованных структур [2], чем определяется своеобразие комплекса свойств материалов, приготовленных из этих полимеров, в частности механического поведения полимерных пленок.

Отдельный интерес представляет вопрос о характеристиках релаксационных переходов, реализуемых в рассматриваемых системах. Специфика строения таких полимеров (как строения макроцепи в целом, так и структуры боковой цепи) может оказывать сильное влияние на диапазон температур, в котором реализуется процесс стеклования, а также на масштаб изменения податливости материала при переходе через температуру стеклования.

Фактором, существенно влияющим на свойства таких материалов, является не только строение, но и концентрация боковых цепей. Поэтому интересно проследить характер изменения указанных свойств гребнеобразного полимера по мере роста частоты присоединения боковых фрагментов к основной цепи.

Наряду с научным интересом, который представляют рассматриваемые структуры, полученные при исследовании результаты могут иметь вполне определенное прикладное значение, поскольку данные об особенностях механического поведения таких материалов при комнатной температуре и об изменении механических свойств при нагревании необходимы для их практического использования.

Интерес к полимерным материалам гребнеобразной структуры, прежде всего к пленочным материалам, стимулируется и тем обстоятельством, что включение фоточувствительных группировок в боковые фрагменты полимеров позволяет получить оптически активные материалы, являющиеся в последние годы объектом пристального внимания исследователей. Так, при введении в боковые цепи полимеров хромофорных групп получены материалы с нелинейными оптическими свойствами [3–6]. Изменение концентрации боковых фрагментов наряду с вариацией характера механического поведения подобных материалов приводит и к изменению характеристик их оптической активности.

Для получения материалов, обладающих нелинейными оптическими свойствами второго порядка, на основе пленок гребнеобразных полимеров с хромофорными группами в боковых цепях необходимо провести эффективную ориентацию полярных хромофорных групп во внешнем электрическом поле с последующей стабилизацией поляризованного состояния [5, 6]. Это достигает-

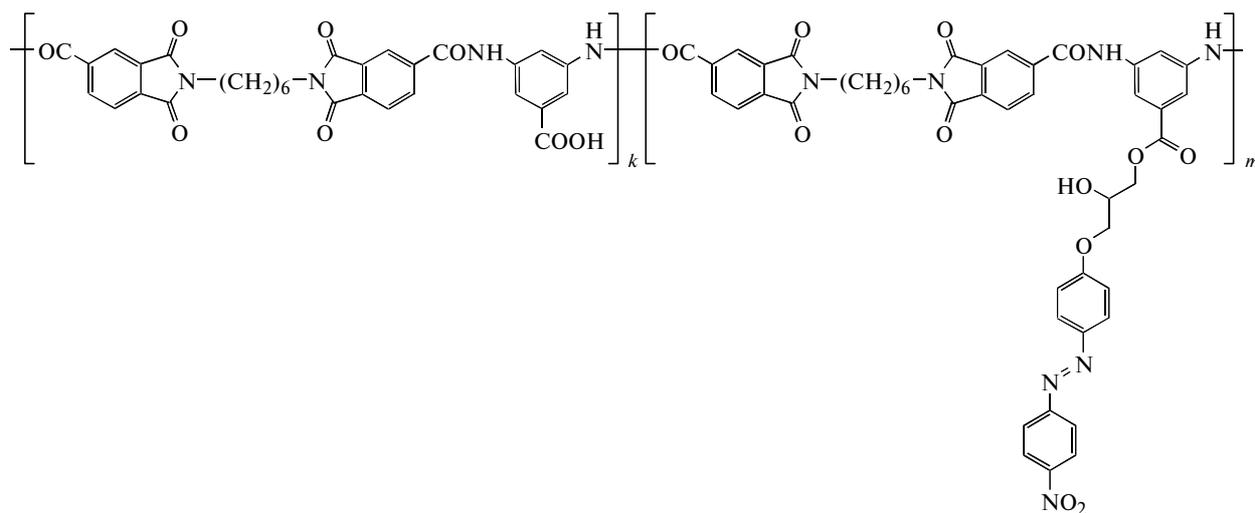
E-mail: gofman@imc.macro.ru (Гофман Иосиф Владимирович).

ся путем проведения поляризации при температурах, близких к температуре стеклования исследуемого полимера [7, 8], с последующим охлаждением поляризованной пленки в электрическом поле. Для успешного проведения данной процедуры необходима информация о поведении материала в области температуры стеклования: нужно, чтобы нагрев материала до таких температур привел к значительному росту подвижности поляризуемых фрагментов.

С точки зрения удобства проведения поляризации желательно, чтобы температура стеклования используемого полимера была невысокой. Однако для обеспечения возможности практического использования полученных указанным методом материалов с нелинейными оптическими свойствами нужна высокая термическая и временная стабильность индуцированного поляризованного состояния. В силу термодинамической неравновесности этого состояния как при нагревании материала, так и при его длительном хранении могут протекать релаксационные процессы, приводящие к постепенной разориентации дипо-

лей. Для стабилизации поляризованного состояния хромофорных фрагментов применяют различные подходы, среди которых весьма эффективно использование полимеров с повышенной теплостойкостью, например, полиимидов и их производных.

В настоящей работе изучен комплекс механических и термомеханических характеристик пленок полимера, относящегося по своему химическому строению к сополиамидоимидам (соПАИ), и зависимости этих свойств от концентрации боковых групп. Пленки полимеров группы полиамидоимидов (ПАИ) успешно используются для получения как фоточувствительных материалов [9, 10], так и материалов с нелинейными оптическими свойствами [5, 11]. Для придания материалу таких свойств в часть элементарных звеньев изученного в работе карбоксилсодержащего ПАИ с помощью реакций в цепях с глицидиловым эфиром азокрасителя были введены боковые группы, содержащие хромофорные фрагменты. В результате получен соПАИ следующей структуры:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез глицидилового эфира азокрасителя, исходного ПАИ и его последующую этерификацию — введение заданного количества боковых хромофорных групп — проводили по методикам [5, 6]. Использование указанных подходов позволило синтезировать материалы с широкой вариацией концентрации боковых цепей m — от 0 до 95 мол. %.

Пленки соПАИ готовили методом полива из растворов полимеров на стеклянные подложки с помощью шаблона. Сформированные слои раствора подвергали вакуумной сушке при температурах до 100°C до постоянной массы. Толщина пленок 20–40 мкм.

Механические характеристики и температуры переходов определяли на пленках с размерами рабочей части 20 × 2 мм.

Механические испытания пленок проводили на универсальной установке UTS 10 (фирма “UTStestsysteme”, Германия) в режиме одноосного растяжения. В процессе испытаний находили модуль упругости E , предел пластичности $\sigma_{п}$, прочность $\sigma_{р}$ и деформацию при разрушении $\varepsilon_{р}$.

Температуру стеклования пленок соПАИ определяли термомеханическим методом при помощи прибора УМИВ-3 (“Точприбор”, Иваново) в процессе нагревания образца со скоростью 5 град/мин под действием растягивающей нагрузки $\sigma \leq 0.5$ МПа.

Механические и плотностные характеристики пленок соПАИ с различными степенями этерификации m

$m, \%$	$E, \text{ГПа}$	$\sigma_{\text{п}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{р}}, \text{МПа}$	$\varepsilon_{\text{р}}, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	k
0	2.99 ± 0.16	111 ± 4	108 ± 4	10 ± 1	1.361	0.689
20	3.11 ± 0.10	112 ± 4	109 ± 3	9 ± 1	1.366	0.692
40	3.35 ± 0.06	115 ± 3	113 ± 2	10 ± 2	1.371	0.695
60	3.70 ± 0.08	124 ± 3	118 ± 4	9 ± 1	1.373	0.697
90	2.76 ± 0.18	119 ± 3	115 ± 2	9 ± 1	1.358	0.688

Термогравиметрический анализ пленок осуществляли с помощью лабораторных термовесов в самогенерируемой атмосфере при скорости нагревания образца 5 град/мин.

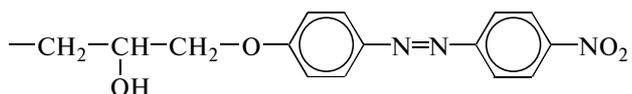
Плотность исследуемых пленок ρ определяли флотационным методом в смесях четыреххлористого углерода с толуолом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматривая результаты механических испытаний (таблица), нужно отметить, что изменение механических характеристик пленок по мере роста степени этерификации соПАИ носит сложный характер.

Рост степени этерификации до ~60% вызывает последовательное повышение жесткости полимерной пленки: наблюдается заметный рост модуля упругости и более слабо выраженный – предела пластичности и прочности. Однако дальнейший рост степени этерификации приводит к обратному результату: значения всех трех указанных характеристик пленки определенно снижаются. При этом величина предельной деформации до разрушения для всех пленок остается практически неизменной: во всех случаях прослеживается тенденция к реализации пластического характера процесса деформирования с образованием шейки, однако разрушение всех образцов происходит почти сразу после перехода через предел пластичности.

Немонотонный процесс изменения жесткости материала по мере повышения степени этерификации указывает на сложный характер изменения состояния системы межмолекулярных связей в материале по мере введения в полимерные цепи длинных гибких боковых фрагментов



Для выяснения особенностей взаимной укладки макроцепей в пленках соПАИ с различным содержанием боковых фрагментов определена плотность ρ этих образцов (таблица). Затем, исходя из экспериментальной плотности материала и расчетного значения ван-дер-ваальсова объема

элементарного звена $\sum n_i \delta V_i$ [12, 13], определен коэффициент молекулярной упаковки k , однозначно характеризующий среднюю степень упорядоченности структуры полимера [14]

$$k = \frac{V_{\text{собств}}}{V_{\text{экс}}}} = \frac{\rho N \sum n_i \delta V_i}{M},$$

где $V_{\text{собств}}$ и $V_{\text{экс}}$ – ван-дер-ваальсов и экспериментально определенный объем моля вещества соответственно, N – число Авогадро, M – молекулярная масса элементарного звена полимера.

Полученные результаты (таблица) ясно демонстрируют рост плотности упаковки макроцепей по мере повышения концентрации боковых фрагментов в диапазоне до 60% ($m \leq 0.6$) и последующее разрыхление структуры материала при дальнейшем повышении m . Очевидно, что с увеличением степени этерификации усиливается взаимодействие соседних боковых фрагментов и происходит некоторое упорядочение их взаимного расположения, однако при высоких значениях m появляются проблемы стерического характера, препятствующие совершенствованию упорядоченного расположения этих фрагментов – при таких концентрациях боковые цепи начинают препятствовать организации взаимно упорядоченной укладки. В результате наблюдается рост дефектности структуры, образованной упорядоченными боковыми цепями, снижение плотности межцепных взаимодействий, увеличение свободного объема и понижение жесткости материала. Именно изменением характеристик взаимной укладки фрагментов макроцепей объясняются обнаруженные изменения плотности пленок по мере роста степени этерификации и, как следствие, изменение их механических свойств. Действительно, значения “локальной” ван-дер-ваальсовой плотности, рассчитанной на одно элементарное звено, практически идентичны для звеньев двух типов, входящих в состав соПАИ: 1.971 г/см³ для звеньев, содержащих боковые фрагменты с азокрасителем, и 1.977 г/см³ для звеньев с карбоксильными группами. Из проведенных расчетов видно, что при всех реализованных в работе степенях этерификации соПАИ коэффициенты молекулярной упаковки весьма низки –

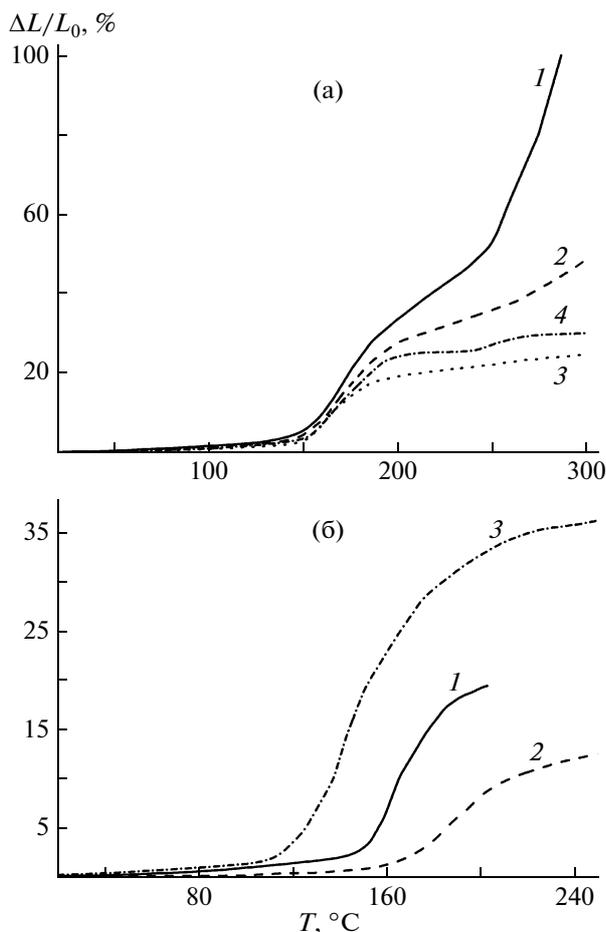


Рис. 1. а – Термомеханические кривые пленок соПАИ с $m = 0.2$ (1), 0.5 (2), 0.8 (3) и 0.9 (4); б – влияние режима термообработки на вид термомеханической кривой пленки соПАИ ($m = 0.8$): 1 – пленка, высушенная в стандартном режиме (в процессе термомеханических испытаний нагрета до 200°C); 2 – та же пленка, прогретая дополнительно 1 ч при 160°C ; 3 – пленка, высушенная в мягких условиях (при 50°C в вакууме до постоянной массы).

лишь немногим выше величины 0.683, характерной для полностью аморфных материалов [14].

Оценивая уровень механических свойств исследованных пленок, нужно отметить, что все образцы имеют довольно низкие величины модуля упругости и предела пластичности. Обычно на пленках ароматических ПАИ регистрируют значения модуля Юнга на уровне ≥ 4 ГПа, что отражает наличие в этих полимерах развитой системы межцепных водородных связей [15]. Очевидно, что пониженная жесткость исследуемых соПАИ определяется присутствием в цепях довольно длинных (шесть звеньев CH_2) гибких алифатических фрагментов, так что рост концентрации боковых фрагментов при повышении степени этерификации ведет лишь к частичному восстано-

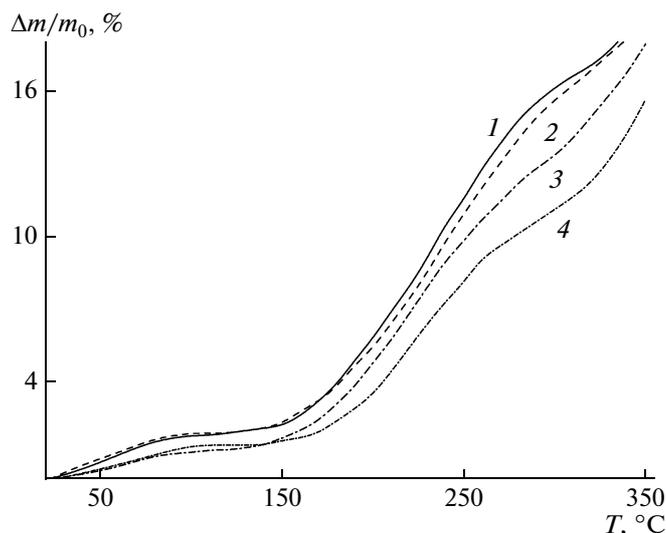


Рис. 2. Кривые ТГА пленок соПАИ со степенью этерификации 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 90% (4).

лению жесткости материала до уровня, характерного для ароматических ПАИ.

Термомеханические испытания показали (рис. 1), что при нагревании изучаемых пленок соПАИ в них наблюдается явно выраженный процесс расстекловывания, причем измеренные температуры стеклования T_g для пленок с различными степенями этерификации практически идентичны: $151 \pm 2^\circ\text{C}$ с чрезвычайно слабой тенденцией к росту T_g по мере повышения степени этерификации. Эти результаты плохо согласуются с расчетными значениями T_g , полученными с использованием метода атомных инкрементов [12, 13]. Действительно, расчет дает величины T_g , слегка возрастающие от 174 до 181°C при увеличении степени этерификации от 0 до 0.9. Отметим, что, как свидетельствуют проведенные расчеты, определяющий вклад в формирование величины T_g таких соПАИ вносят гибкие алифатические развязки $-(\text{CH}_2)_6-$, концентрация которых неизменна во всех исследованных пленках.

Столь значительное расхождение экспериментальных и расчетных значений температур стеклования рассматриваемых соПАИ удалось объяснить в результате термогравиметрического исследования пленок. Оказалось (рис. 2), что после завершения отливки и сушки полученные пленки содержат значительные количества летучих веществ (10–14%). Видимо, речь идет главным образом об остаточной концентрации растворителя, в котором проводили синтез полимера. Этот растворитель – N-метил-2-пирролидон является высококипящей жидкостью ($T_{\text{кип}} = 206^\circ\text{C}$ в свободном состоянии), следовательно, трудно ожидать достаточно полного удаления его из пленок в процессе сушки при 100°C , что подтверждается

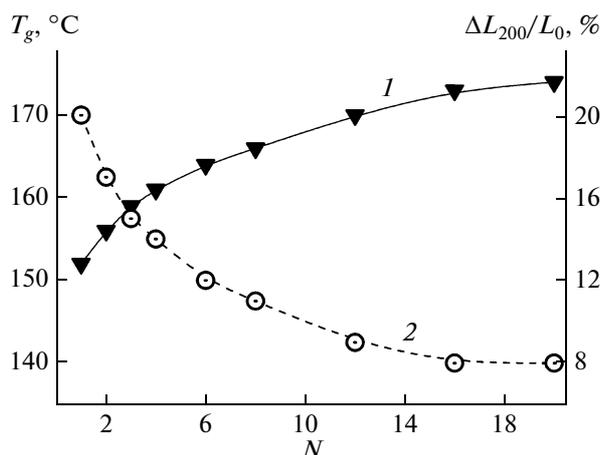


Рис. 3. Изменение экспериментального значения температуры размягчения (1) и деформации образца в ходе нагрева до 200°C $\Delta L_{200}/L_0$ (2) в процессе многократного измерения термомеханической кривой в зависимости от числа циклов сканирования N .

результатами ТГА: на рис. 2 ясно видно, что область интенсивного выделения массы простирается до температур 250–300°C. Хорошо известно [16], что апротонные растворители оказывают выраженное пластифицирующее действие на пленки гетероциклоцепных полимеров, что и приводит к наблюдаемым нами заниженным значениям температур размягчения пленок соПАИ. Данное предположение полностью подтверждается опытом (рис. 1б), в котором проведено двукратное определение величины T_g пленки соПАИ ($m = 0.8$) с ее термообработкой (160°C, 1 ч) перед повторным измерением термомеханической кривой. Во избежание нежелательных необратимых термостимулируемых процессов в образце в процессе первого сканирования пленку нагревали только до 200°C. При втором сканировании образца получено значение $T_g = 167^\circ\text{C}$, что на 15°C выше величины, полученной при первом сканировании. Как показал эксперимент по фиксации потерь массы образца такой пленки, в ходе которого последний нагревали до 160°C (5 град/мин), а затем выдерживали в течение 1 ч при этой температуре, дополнительные потери массы в процессе такой изотемпературной сушки составляют 6.7%, что и приводит к росту величины температуры размягчения материала.

С целью получения “равновесной” величины T_g пленок изучаемых соПАИ проведен эксперимент по многократной регистрации термомеханической кривой образца с $m = 0.8$. В ходе каждого сканирования образец нагревали до 200°C, затем охлаждали до комнатной температуры и проводили следующее сканирование. В ходе этого эксперимента (рис. 3) обнаружен последовательный (от цикла к циклу) рост эксперименталь-

ного значения температуры размягчения и одновременно — последовательное снижение податливости образца в расстеклованном состоянии (в качестве величины, характеризующей последнюю, приведена деформация образца, достигаемая при испытании в ходе нагревания до 200°C). При этом величина температуры стеклования стремится к 175–176°C, что хорошо соответствует расчетному значению T_g пленки соПАИ такого состава.

Несомненно, наличие значительного количества низкомолекулярных примесей в пленках после завершения цикла их изготовления должно оказывать определенное влияние не только на их поведение при нагревании, но и на механическое поведение при комнатной температуре, прежде всего на значения модуля.

Данный факт следует учитывать при интерпретации результатов механических испытаний исследованных пленок. Несомненно, применение более эффективных методов удаления из пленок остаточного растворителя позволит получить более высокомолекулярные материалы. Однако обсуждавшееся выше немонотонное изменение свойств материала при росте степени этерификации не может быть объяснено пластификацией, поскольку при термогравиметрических экспериментах не удалось установить корреляцию между величиной модуля упругости и концентрацией низкомолекулярных примесей в пленках соПАИ с разной степенью этерификации.

Полученные результаты позволяют не только составить представление о механическом поведении рассматриваемых материалов в разных областях температур, но и сформулировать определенные рекомендации по выбору оптимальных режимов поляризации образцов для реализации их нелинейных оптических свойств. Действительно, для поляризации хромофорных групп необходимо растормаживание сегментальной подвижности в молекулярных цепях, т.е. указанный процесс следует проводить при температурах, близких к T_g полимера или превышающих ее. При этом для эффективной поляризации весьма важна степень роста подвижности при переходе материала в расстеклованное состояние. Если податливость материала слабо возрастает при переходе через T_g , вероятность эффективной поляризации мала.

Как свидетельствуют результаты термомеханических испытаний пленок соПАИ, существенным фактором, определяющим и величину температуры размягчения пленки соПАИ, и степень увеличения податливости материала при переходе через эту температуру, являются пластификационные эффекты. Действительно, повышенное содержание остаточного растворителя в пленках, подвергавшихся сушке в более мягких условиях

(рис. 1б, кривая 3, содержание растворителя в исходной пленке ~18%), приводит как к снижению температуры размягчения пленки (124°C), так и к существенному (почти вдвое) росту податливости материала в размягченном состоянии по сравнению с этим показателем для пленки, высушенной в стандартном режиме. Напротив, как было отмечено выше, дополнительная сушка пленки способствует росту температуры размягчения материала и дополнительному существенному снижению податливости в размягченном состоянии (рис. 1б, кривая 2).

Следовательно, термическую подготовку образцов для поляризации целесообразно проводить в мягких условиях, позволяющих получить пленки с повышенным содержанием растворителя. Саму же поляризацию следует вести при температурах, равных или лишь слегка превышающих температуру размягчения таких пластифицированных образцов. Попытка использовать более высокие температуры даст определенный выигрыш в сегментальной подвижности макроцепей на начальном этапе поляризации. Однако при этом существенно интенсифицируется удаление растворителя из пленок, приводящее к быстрому падению подвижности и, следовательно, к существенному снижению интенсивности поляризации. Этот же эффект не позволяет рассчитывать на повышение эффективности поляризации путем увеличения ее длительности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Платэ Н.А., Шibaев В.П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.
2. *Субботин А.В., Семенов А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 12. С. 2139.
3. *Kato M., Hirayama T.* // J. Macromol. Rapid Commun. 1994. V. 15. P. 741.
4. *Van den Broeck K., Verbiest T., Degryse J., Van Beylen M., Persoons A., Samyn C.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3315.
5. *Гойхман М.Я., Субботина Л.И., Гофман И.В., Якиманский А.В., Бурсиан А.Э., Лукошкин В.А., Федорова Г.Н., Сидорович А.В., Праслова О.Е., Смирнов Н.Н., Абалов И.В., Кудрявцев В.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. № 6. С. 1438.
6. *Гойхман М.Я., Субботина Л.И., Ромашкова К.А., Смирнов Н.Н., Ершов А.Ю., Гофман И.В., Лукошкин А.В., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1170.
7. *Zhang D., Sun J., Hou A.L., Shen J., Yi M.* // Mater. Lett. 2000. V. 45. № 3–4. P. 149.
8. *Wang C., Zhang C., Wang P., Zhu P., Wu W., Ye C., Dalton L.R.* // Polymer. 2000. V. 41. № 7. P. 2583.
9. *Беднарж Б., Ельцов А.В., Заховал Я.* Светочувствительные полимерные материалы / Под ред. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1985.
10. *Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Лукьяшина В.А., Сидорович А.В., Гофман И.В., Александрова Е.Л., Абалов В.И., Кудрявцев В.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 900.
11. *Александрова Е.Л., Гойхман М.Я., Субботина Л.И., Ромашкова К.А., Гофман И.В., Кудрявцев В.В., Якиманский А.В.* // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 849.
12. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
13. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2005.
14. *Китайгородский А.И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
15. *Гусинская В.А., Котон М.М., Батракова Т.В., Ромашкова К.А.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
16. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983.

УДК 541(64+14):539.2

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ОРИЕНТАЦИОННАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ В РЯДУ МЕТАКРИЛОВЫХ АЗОПОЛИМЕРОВ

© 2010 г. О. Н. Надтока*, О. В. Ярощук**, Т. В. Бедная**,
Л. А. Ольховик*, В. Г. Сыромятников*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
01033 Киев, ул. Владимирская, 64

**Институт физики Национальной академии наук Украины
03680 Киев, пр. Науки, 46

Поступила в редакцию 21.01.2009 г.

Принята в печать 23.06.2009 г.

Синтезированы и охарактеризованы полиметакрилаты с боковыми азофрагментами, содержащими различные концевые заместители и спейсеры. С помощью методов ноль-эллипсометрии и поляризационной спектроскопии изучено пространственное упорядочение азофрагментов в ряду азополимеров под действием поляризованного возбуждающего света. Обнаружено два типа наведения анизотропии при фотооблучении. В гомологах с сильными акцепторными заместителями азофрагментов наблюдается двусная ориентационная структура, которая при увеличении дозы облучения трансформируется в одноосную структуру с негативным параметром порядка и осью, параллельной вектору поляризации возбуждающего света. Наибольшая степень ориентационного порядка такой структуры достигается в полимерах с высокой концентрацией азофрагментов. В гомологах с донорными заместителями азофрагментов на начальном этапе облучения также реализуется двусная ориентация, которая впоследствии трансформируется в изотропное распределение. Установлено, что тип наведения анизотропии определяется временем жизни фотоизомеров азофрагментов.

ВВЕДЕНИЕ

Фотохромные материалы привлекают внимание исследователей как среды для записи, хранения и воспроизведения информации, в нелинейной оптике и голографии [1]. Среди таких материалов значительное место занимают ароматические азосоединения. Открытие фотохромных свойств этих соединений, ранее используемых преимущественно в качестве текстильных азокрасителей, вызвало новый пик их популярности.

Фотохромные изменения в азосоединениях связаны с фотоиндуцированной *транс-цис*-изомеризацией их молекул. При фотовозбуждении *транс*-изомеры переходят в *цис*-форму, главная полоса поглощения которой ($\pi\pi^*$ -полоса) демонстрирует значительный гипсохромный сдвиг по отношению к соответствующей полосе поглощения *транс*-изомеров. Это и обуславливает фотохромный эффект [2, 3].

Другим замечательным свойством многих известных азосоединений (в первую очередь производных азобензола) является дихроичность. Бла-

годаря тому, что дипольный момент перехода таких молекул ориентирован приблизительно вдоль их длинной оси, поглощение ими света зависит от угла между этой осью и поляризацией света. Особенно большим дихроизмом поглощения характеризуются *транс*-изомеры, имеющие вытянутую форму. *Цис*-изомеры, находящиеся в свернутом состоянии, характеризуются существенно меньшим дихроизмом, которым в первом приближении можно даже пренебречь.

Фотоиндуцированная оптическая анизотропия (ФОА) азокрасителей базируется на фотохромизме и дихроичности. Она очень четко проявляется как в ДЛП, так и в дихроизме поглощения облученных пленок. Такой эффект ярко выражен при облучении поляризованным светом, однако он наблюдается и при наклонном облучении пучком неполяризованного света [4, 5].

Механизмы ФОА в азосоединениях наиболее детально исследованы в работах Dumont [6, 7]. Он рассматривает два предельных случая. Когда время жизни *цис*-изомеров азомолекул большое (минута и более), а поглощение ими возбуждающего света незначительно (что возможно при существенном разнесении полос поглощения

E-mail: nadтокаoksana@ukr.net (Надтока Оксана Николаевна).

транс- и *цис*-изомеров), реализуется *механизм угловой фотоселекции*. В этом случае анизотропия распределения *транс*-изомеров возникает за счет перехода в *цис*-форму тех азомолекул, длинные оси которых ориентированы параллельно поляризации возбуждающего света. Поскольку, как сказано выше, *цис*-изомеры являются квазиизотропными, изначально изотропное распределение *транс*-изомеров становится анизотропным с направлением их преимущественной ориентации, перпендикулярным поляризации света.

В противном случае, когда время жизни *цис*-изомеров короткое или они эффективно поглощают возбуждающий свет, азофрагменты многократно осуществляют изомеризационные переходы за время наведения анизотропии. В результате многократных циклов *транс-цис-транс*-изомеризации молекулы меняют расположение в пространстве и выстраиваются в направлении, перпендикулярном поляризации света, поскольку в этом направлении их поглощение минимизируется. Такой механизм известен как *механизм переориентации*. На практике, как правило, реализуется комбинация рассмотренных механизмов.

Явление ФОА сначала наблюдалось в вязких [8] и твердых [9] растворах азокрасителей. В последнем случае наибольшее внимание уделялось полимерным растворам азосоединений. Однако использование смесевых композиций полимеров и красителей имеет ряд недостатков. Из-за плохой растворимости содержание красителя в полимерной матрице редко превышает 1–5 мол. %, а введение более высоких концентраций фотохромных соединений приводит к фазовому расслоению. Эффективность ФОА в таких системах невысока. Кроме того, запись ФОА нестабильна, что не позволяет осуществить архивную запись информации.

Другая ситуация характерна для полимеров, содержащих азофрагменты, химически связанные с макромолекулами. В таком случае в состав полимеров можно ввести концентрацию азокрасителя на порядок выше без разрушения однородности материала. С точки зрения эффективности ФОА самыми лучшими являются полимеры с боковыми фрагментами из класса азобензола. При высокой концентрации азофрагментов в таких полимерах часто наблюдаются ЖК-фазы. Эффективность ФОА в этих системах

чрезвычайно высока (ДЛП достигает 0.3), а стабильность исчисляется годами [4, 5, 10–15].

Часто принимается, что фотоиндуцированная ориентационная упорядоченность в полимерных пленках одноосная. Однако в общем случае она двуосная, а пространственная ориентация оптических осей определяется геометрией облучения. Следовательно, ориентационную упорядоченность боковых фрагментов необходимо изучать в реальном, трехмерном пространстве. Широко употребляемое упрощение к двумерному случаю (упорядочение в плоскости пленки) не всегда отражает реальную картину упорядоченности азофрагментов.

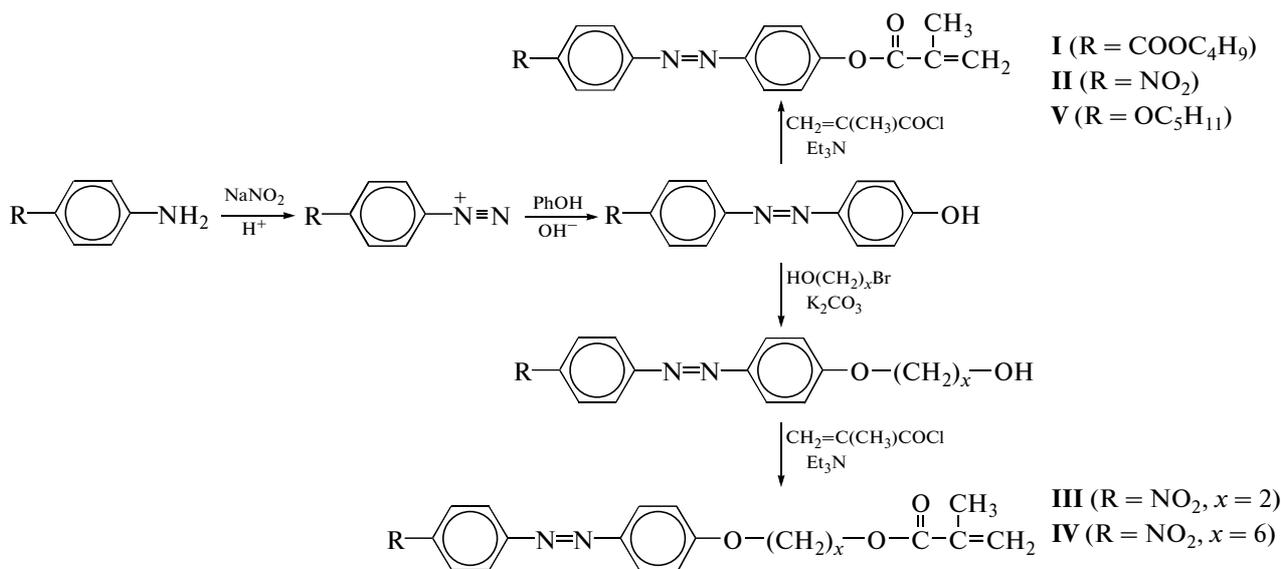
Недавно нами был предложен эффективный метод исследования пространственных ориентационных структур, который основывается на комбинировании ноль-эллипсометрии и поляризационной УФ-спектроскопии [15, 16]. Первый метод дает возможность установить одноосный либо двуосный характер упорядоченности, а также пространственную ориентацию осей, а второй — определить компоненты параметра ориентационного порядка, который, в общем случае, является тензорной величиной. Данный подход был применен для исследования самоупорядоченности и фотоупорядоченности в серии полиэфиров с боковыми азобензольными фрагментами [17]. На основании полученных результатов был сформулирован ряд эмпирических правил, устанавливающих зависимость между структурой полимерной молекулы и тенденциями фото- и самоупорядочения. При этом выполнимость полученных закономерностей для других классов полимеров оставалась невыясненной.

Цель настоящей работы — исследование спонтанной и фотоиндуцированной трехмерной ориентации азофрагментов в трехмерном пространстве метакриловых азополимеров. Для этого были синтезированы метакриловые гомо- и сополимеры с боковыми азобензольными фрагментами, содержащими различные концевые заместители.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и характеристика веществ

Структура мономеров исследованных азополимеров представлена ниже.



Полимеры синтезировали путем ацилирования производных азобензола хлорангидридом метакриловой кислоты и их последующей радикальной полимеризации или сополимеризации с метилметакрилатом (ММА). Детали синтеза приведены в следующем разделе. Структуру синтезированных веществ подтверждали ЯМР-спектрами. С помощью методов ДСК и эксклюзионной хроматографии были измерены соответственно температура стеклования и ММ полученных полимеров.

Приготовление пленок и облучение образцов

Полимеры растворяли в дихлорэтано до концентрации 3 мас. % и путем центрифугирования (1500 об/мин, 30 с) наносили на подложки из плавленого кварца. Полученные пленки отжигали при 90°C на протяжении 1 ч, а потом оставля-

ли на сутки при комнатной температуре для испарения остатков растворителя. Толщину пленок d измеряли профилометром. Она варьировалась в пределах 300–500 нм.

Анизотропию в пленках индуцировали УФ-светом ртутной лампы с $\lambda_{06} = 365$ нм и $I = 4.5$ мВт/см². Линию излучения 365 нм выделяли интерференционным фильтром. Свет был линейно поляризован призмой Глана. Полученный таким образом пучок поляризованного монохроматического света направляли нормально на пленку полимера так, чтобы поляризация возбуждающего света была параллельна оси пленки x (рис. 1). Облучение осуществляли поэтапно, производя измерения в промежутке между облучениями. Общее время облучения определяли суммированием времен предыдущих этапов облучения.

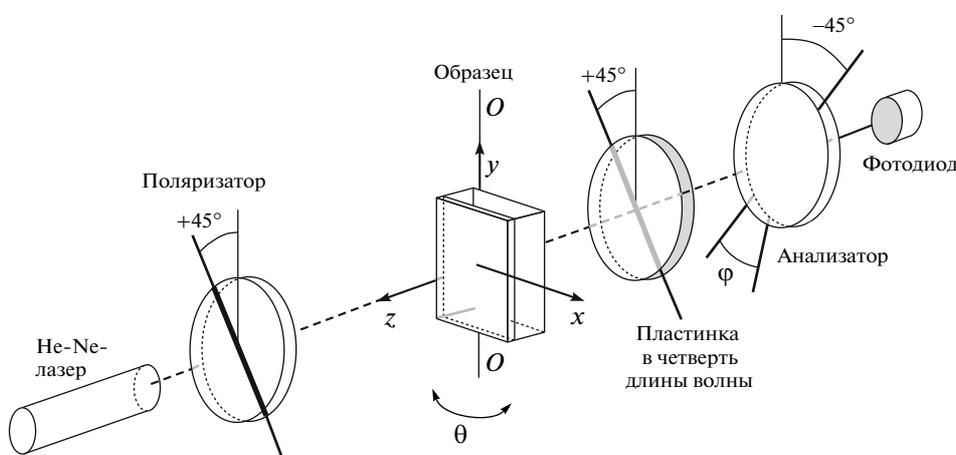


Рис. 1. Оптическая схема ноль-эллипсометрии.

Поляризационная спектроскопия.

Определение параметра ориентационного порядка

Поляризационные спектры поглощения пленок полимеров измеряли в спектральной области 250–600 нм спектрометром фирмы “Ocean Optics” (США). Образцы помещали перпендикулярно относительно тестирующего пучка поляризованного света деитериевой лампы в двух положениях так, чтобы оси x и y пленки (рис. 1) были параллельны поляризации тестирующего света. Таким образом получали значение оптической плотности в максимуме поглощения, D_x и D_y .

В случае наведения ФОО по механизму фотопереориентации полное поглощение пленки $D_t = D_x + D_y + D_z$ до облучения и после любого этапа облучения должно быть одинаковым. Зная полное поглощение, а также измеренные значения D_x и D_y , можно найти компоненту поглощения D_z . Предположим, на каком-то этапе облучения реализуется одноосная ориентация в плоскости пленки: $D_x = D_z < D_y$. В таком случае полное поглощение $D_t = 2D_x + D_z$, и, следовательно, оно определяется лишь экспериментально измеряемыми величинами. Используя полученное значение D_t , можно рассчитать компоненту D_z для любой дозы облучения.

Величины D_x , D_y и D_z могут быть использованы для расчета основных компонент тензора ориентационного порядка азофрагментов S . Например, компонента S_{xx} определяется по формуле

$$S_{xx} = \frac{D_x - 0.5(D_y + D_z)}{D_x + D_y + D_z}, \quad (1)$$

а значение S_{yy} и S_{zz} можно получить путем циклической перестановки значений D_x , D_y и D_z в данной формуле. В случае одноосной ориентации, например, в направлении оси x , параметр порядка является скаляром и выражается как $S \equiv S_{xx} = -1/2 S_{yy} = -1/2 S_{zz}$.

Проходная ноль-эллипсометрия.

Определение типа ориентационной упорядоченности

Данный метод использовали для определения ориентации оптической оси и фазового набеге как в плоскости пленки, так и в перпендикулярном направлении (соответственно $(n_y - n_x)d$ и $(n_z - n_x)d$). Соотнося такие фазовые набеге, можно было установить, одноосной или двуосной является анизотропная пленка.

Оптическая схема метода представлена на рис. 1. Полимерную пленку помещали между скрещенными поляризатором и анализатором так, чтобы проекция плоскости поляризации возбуждающего света на эту пленку (ось x) была ориентирована вертикально либо горизонтально. Перед

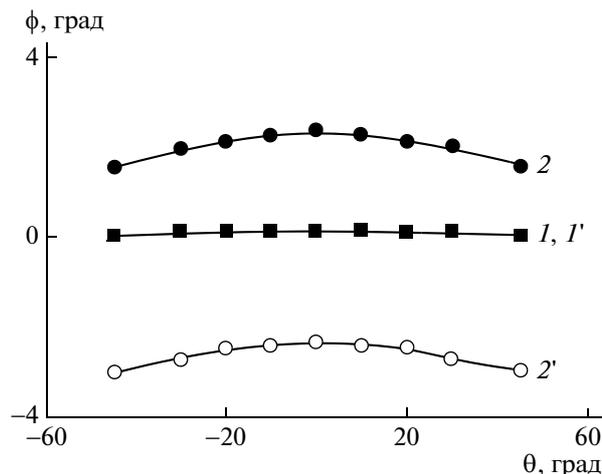


Рис. 2. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (кривые) зависимости $\phi(\theta)$ для поли-II. Кривые 1 и 1' относятся к необлученной пленке, а 2 и 2' – к пленке, облученной 10 мин. В случаях 1 и 2 ось x пленки в оптической схеме (рис. 1) вертикальная, а в случаях 1' и 2' – горизонтальная.

анализатором находится пластинка в четверть длины волны с оптической осью, параллельной направлению поляризации поляризатора. Проходя через анизотропный образец, линейно поляризованный свет становится эллиптически поляризованным. Пластинка в четверть длины волны производит обратную трансформацию поляризации – из эллиптической в линейную. При этом направление линейной поляризации света после пластинки отличается от направления поляризации на входе в образец. Поворот плоскости поляризации света ϕ совпадает с углом поворота анализатора для обеспечения минимума пропускания. Угол ϕ связан с набегом фаз в образце $\phi = \pi(n_y - n_x)d/\lambda$, где λ – длина волны тестирующего света ($\lambda = 628$ нм), d – толщина образца.

Используя наклонное падение тестирующего луча, определяли также значение $(n_z - n_x)d$. Для этого измеряли зависимость угла поворота анализатора ϕ от угла падения тестирующего луча θ . Эти кривые описывали зависимостями $\phi(\theta)$, рассчитанными для данной оптической схемы для разных типов ориентации оптической оси и разных значений набеге фаз. Типичные для пленок исследуемых полимеров кривые $\phi(\theta)$ представлены на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономеров

Синтез азосоединений проводили по классической схеме диазотирования производных анилина с дальнейшим азосочетанием их с фенолом [18]. Полученные азосоединения ацилировали

хлорангидридом метакриловой кислоты по гидроксигруппе в присутствии триэтиламина (см. приведенную выше схему) и выделяли соответствующие азомономеры.

Синтез 4'-метакрилокси-4-нитроазобензола осуществляли в один этап по следующей методике: к раствору 6 г (0.025 моля) 4'-гидрокси-4-нитроазобензола в 75 мл сухого ТГФ в присутствии 4 мл триэтиламина при температуре -5°C и постоянном перемешивании по каплям добавляли 3.9 г (0.04 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре еще в течение 3 суток, после чего высаживали в 0.5 л дистиллированной воды. После многократного промывания водой осадок фильтровали, сушили и кристаллизовали из этанола в присутствии активированного угля. В результате получили 5 г 4'-метакрилокси-4-нитроазобензола.

Азомономеры – 4'-метакрилокси-4-бутоксикарбонилазобензол и 4'-метакрилокси-4-пентоксизобензол получали по аналогичным методикам из 4'-гидрокси-4-бутоксикарбонилазобензола и 4'-гидрокси-4-пентоксизобензола соответственно.

4'-(метакрилокси)этилокси-4-нитроазобензол синтезировали в два этапа. 6 г (0.025 моля) 4'-гидрокси-4-нитроазобензола растворяли в 50 мл сухого ацетона, добавляли эквимольные количества карбоната калия и 2-бромэтанола. Смесь кипятили на водяной бане с обратным холодильником в течение 40 ч, затем высаживали в 0.5 л дистиллированной воды. Ярко-красный осадок фильтровали, сушили и кристаллизовали из этанола. В результате получили 8 г 4'-(гидрокси)этилокси-4-нитроазобензола, который далее метакрилировали, как и 4'-гидрокси-4-нитроазобензол. 4'-(метакрилокси)гексилокси-4-нитроазобензол синтезировали по такой же методике, используя 6-бромгексанол в качестве алкилирующего агента.

Ниже приведены характеристики полученных метакриловых азомономеров.

4'-метакрилокси-4-бутоксикарбонилазобензол (I). $T_{\text{пл}} = 336 \text{ K}$, $R_f = 0.57$ (элюент – метанол : хлороформ : гексан = 0.15 : 1 : 1). ЯМР H^1 (400 МГц, DMCO-d_6), м.д.: 7.89 (д, 2Н, Аг), 7.73 (д, 2Н, Аг), 7.93 (д, 2Н, Аг), 6.94 (д, 2Н, Аг), 6.34 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 5.90 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 2.10 (с, 3Н, $-\text{CH}_3$), 1.72 (м, 9Н, C_4H_9). Электронный спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$: 355, 495 нм.

Найдено, %: С 67.40; Н 5.90; N 7.61.
Для $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$
вычислено, %: С 67.38; Н 5.88; N 7.65.

4'-метакрилокси-4-нитроазобензол (II). $T_{\text{пл}} = 413 \text{ K}$, $R_f = 0.72$ (элюент – метанол : хлоро-

форм : гексан = 0.15 : 1 : 1). ЯМР H^1 (400 МГц, DMCO-d_6), м.д.: 8.43 (д, 2Н, Аг), 8.07 (д, 2Н, Аг), 8.03 (д, 2Н, Аг), 7.40 (д, 2Н, Аг), 6.34 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 5.91 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 2.05 (с, 3Н, $-\text{CH}_3$). Электронный спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$: 360, 485 нм.

Найдено, %: С 61.70; Н 4.16; N 13.52.
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$
вычислено, %: С 61.74; Н 4.18; N 13.50.

4'-(метакрилокси)этилокси-4-нитроазобензол (III). $T_{\text{пл}} = 403 \text{ K}$, $R_f = 0.72$ (элюент метанол : хлороформ : гексан = 0.15 : 1 : 1). ЯМР H^1 (400 МГц, DMCO-d_6), м.д.: 8.37 (д, 2Н, Аг), 8.02 (д, 2Н, Аг), 7.92 (д, 2Н, Аг), 7.08 (д, 2Н, Аг), 6.28 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 5.85 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 4.13 (м, 4Н, $-\text{OCH}_2-$), 2.00 (с, 3Н, $-\text{CH}_3$). Электронный спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$: 366, 490 нм.

Найдено, %: С 60.88; Н 4.81; N 11.85.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$
вычислено, %: С 60.85; Н 4.79; N 11.83.

4'-(метакрилокси)гексилокси-4-нитроазобензол (IV). $T_{\text{пл}} = 345 \text{ K}$, $R_f = 0.74$ (элюент – метанол : хлороформ : гексан = 0.15 : 1 : 1). ЯМР H^1 (400 МГц, DMCO-d_6), м.д.: 8.39 (д, 2Н, Аг), 8.01 (д, 2Н, Аг), 7.93 (д, 2Н, Аг), 7.07 (д, 2Н, Аг), 6.02 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 5.59 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 4.09 (м, 4Н, $-\text{OCH}_2-$), 1.9 (с, 3Н, CH_3), 1.82 (м, 2Н, $\text{Ph-O-CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.69 (м, 2Н, $-\text{CO-O-CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.52 (м, 2Н, $\text{Ph-O-(CH}_2)_2-\text{CH}_2-$), 1.47 (м, 2Н, $-\text{CO-O-(CH}_2)_2-\text{CH}_2-$). Электронный спектр (этанол): $\lambda_{\text{макс}}$: 370, 490 нм.

Найдено, %: С 61.70; Н 4.16; N 13.52.
Для $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3$
вычислено, %: С 61.74; Н 4.18; N 13.50.

4'-метакрилокси-4-пентоксизобензол (V). $T_{\text{пл}} = 345 \text{ K}$, $R_f = 0.73$ (элюент – метанол : хлороформ : гексан = 0.15 : 1 : 1). ЯМР H^1 (400 МГц, DMCO-d_6), м.д.: 8.21 (д, 2Н, Аг), 8.01 (д, 2Н, Аг), 7.83 (д, 2Н, Аг), 7.33 (д, 2Н, Аг), 6.35 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 5.9 (с, 1Н, $=\text{CH}_2$), 4.11 (с, 3Н, OCH_3), 2.06 (с, 3Н, CH_3). Электронный спектр (этанол) $\lambda_{\text{макс}}$: 350, 500 нм.

Найдено, %: С 71.62; Н 6.80; N 7.93.
Для $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$
вычислено, %: С 71.59; Н 6.82; N 7.95.

Полученные азомономеры хорошо растворимы в ДМФА, ацетоне, хлороформе, диоксане.

Таблица 1. Характеристики гомополимеров и сополимеров на основе метакриловых азономеров

Полимер	T_c , К	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (в пленке)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	\bar{P}_n
Поли-I	396	350	4.5	5.7	1.26	12
Поли-II	434	352	5.6	7.8	1.39	18
Поли-III	386	355	4.1	5.6	1.39	11
Поли-IV	385	362	3.0	4.2	1.38	9
Поли-V	396	348	2.0	2.5	1.24	6
II-со-ММА (50 мол. % II)	423	350	5.8	7.9	1.36	
II-со-ММА (35 мол. % II)	401	350	6.0	8.1	1.35	
II-со-ММА (15 мол. % II)	384	350	6.1	8.2	1.35	
II-со-ММА (5 мол. % II)	381	350	7.2	9.5	1.35	

При нагревании они растворялись в этиловом спирте, но оставались не растворимыми в воде.

Получение гомополимеров и сополимеров

Радикальную гомополимеризацию синтезированных мономеров осуществляли в 10%-ном растворе толуола в присутствии ДАК в качестве инициатора (1% от массы мономера) при 80°C. Время полимеризации 30–90 ч. Полученные гомополимеры очищали многократным переосаждением с ДМФА в метанол и сушили при комнатной температуре в течение нескольких суток. Они являлись твердыми и порошкообразными при комнатной температуре, растворялись в бензоле, толуоле, ДМФА и дихлорэтане. Соплимеризацию метакрилового азономеров II с ММА проводили по той же методике, время полимеризации 20–30 ч.

В табл. 1 приведены основные температурные и молекулярно-массовые характеристики гомо- и сополимеров. Во всех синтезированных полимерах был обнаружен только один фазовый переход, соответствующий превращению полимера из стеклообразного в аморфное состояние. Температура стеклования полимеров T_c достаточно высока (выше 373 К). Это может быть связано с наличием донорных или акцепторных концевых заместителей в азофрагментах, которые, взаимодействуя с основной цепью, могут уменьшать ее подвижность. Понижение T_c при введении алкильного спейсера объясняется ослаблением жесткости связи макроцепи с боковыми звеньями, способствующим увеличению степени свободы фрагментов макромолекулы.

Введение в основную полимерную цепь азополимеров звеньев ММА приводит к уменьшению ее жесткости, а значит, к увеличению мобильности. Это отражается на T_c сополимеров: она уменьшается по сравнению с соответствующими гомополимерами и монотонно снижается при понижении концентрации азофрагментов c_a .

Степень полимеризации полученных азополимеров, как видно из табл. 1, невелика и типична для олигомерных соединений. Как известно [10, 11, 19], низкая степень полимеризации характерна для азополимеров, полученных путем радикальной полимеризации, что связано со способностью азогрупп в азономере выступать в роли “ловушек” радикалов. В результате во время полимеризации роль реакции обрыва и передачи цепи значительно возрастает. В частности, это подтверждается результатами синтеза сополимеров на основе азономеров II с ММА: с уменьшением концентрации азономеров в реакционной смеси увеличивается ММ сополимеров.

Несмотря на невысокие ММ, полученные вещества обладают хорошими пленкообразующими свойствами, что позволяет их успешно применять для исследования ФОА. С подобной ситуацией мы сталкивались ранее при изучении ФОА в полиазоэфирах [17].

ФОА в гомополимерах

В результате изучения трехмерной упорядоченности в синтезированных полимерах были обнаружены два типа поведения, определяемые типом азофрагментов. Первый тип поведения характерен для гомологов, содержащих азобензольный фрагмент с акцепторным заместителем (слабо акцепторным COOC_4H_9 и сильно акцепторным NO_2) (поли-I, поли-II, поли-III, поли-IV), а второй – для гомологов с азобензольным фрагментом, содержащим донорный заместитель (OC_5H_{11}) (поли-V).

Рассмотрим характер наведения анизотропии по первому типу на примере гомолога поли-II и по второму типу – на примере поли-V. Данные измерения фазовых набегов для пленок таких полимеров приведены на рис. 3а, 3в соответственно. Как видно, до облучения в обоих случаях выполняется соотношение главных показателей пре-

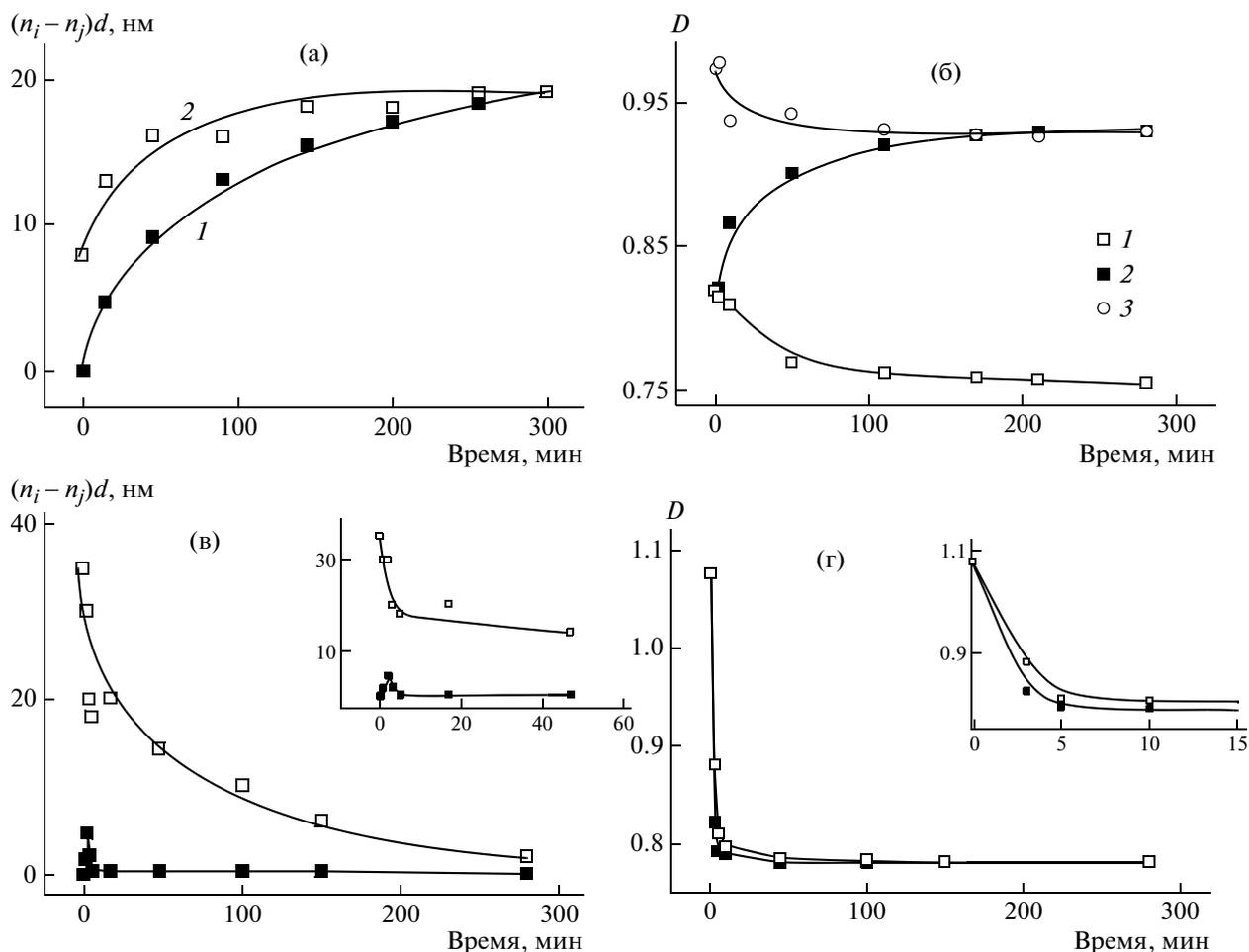


Рис. 3. Зависимости набегов фаз (а, в) и компонент оптической плотности (б, г) от продолжительности облучения для пленок поли-II (а, б) и поли-V (в, г). Параметры облучения: $\lambda_{об} = 365$ нм, $I = 4.5$ мВт/см², *x*-поляризация. а, в: 1 – $(n_y - n_x)d$, 2 – $(n_z - n_x)d$; б, г: 1 – D_y , 2 – D_x , 3 – D_z .

ломления $n_z > n_x = n_y$, что свидетельствует о преобладающей гомеотропной ориентации азофрагментов.

Оптические свойства анизотропных пленок принято сравнивать со свойствами стандартных кристаллических фазовых пластинок. Необлученные пленки изучаемых полимеров эквивалентны положительной пленке С – пластинке положительного одноосного кристалла с главной осью, ориентированной вдоль нормали к этой пластинке. Эллипсоид показателя преломления такой пластинки представлен на рис. 4а. Это эллипсоид вращения с длинной осью, направленной по нормали *z* к плоскости пластинки.

Общим для полимеров обоих типов является также то, что при облучении поляризованным светом в них индуцируется двусосная ориентация ($n_x \neq n_y \neq n_z$) (рис. 4б). Кинетика наведения анизотропии имеет характер насыщения, однако результат насыщения зависит от типа полимера.

В гомологах с акцепторным заместителем во фрагменте азобензола значения $(n_y - n_x)d$ и $(n_z - n_x)d$ в насыщении сравниваются, а значит выполняется соотношение $n_x < n_y = n_z$. Данный факт указывает на индуцирование одноосной ориентационной структуры, оптическим эквивалентом которой является негативная пленка А – пластинка негативного одноосного кристалла с оптической осью, лежащей в плоскости образца. Эллипсоид показателя преломления такой пластинки сплюснут в направлении оптической оси *x* (рис. 4в).

В гомологах с донорным заместителем азобензола процесс насыщения характеризуется приближением $(n_y - n_x)d$ и $(n_z - n_x)d$ к нулю. Это значит, что в насыщении $n_x = n_y = n_z$, т.е. пленка пространственно изотропная. Эллипсоид показателя преломления такой пленки представлен на рис. 4г.

Соответствующие кинетические кривые компонент оптической плотности D_i ($i = x, y, z$) при-

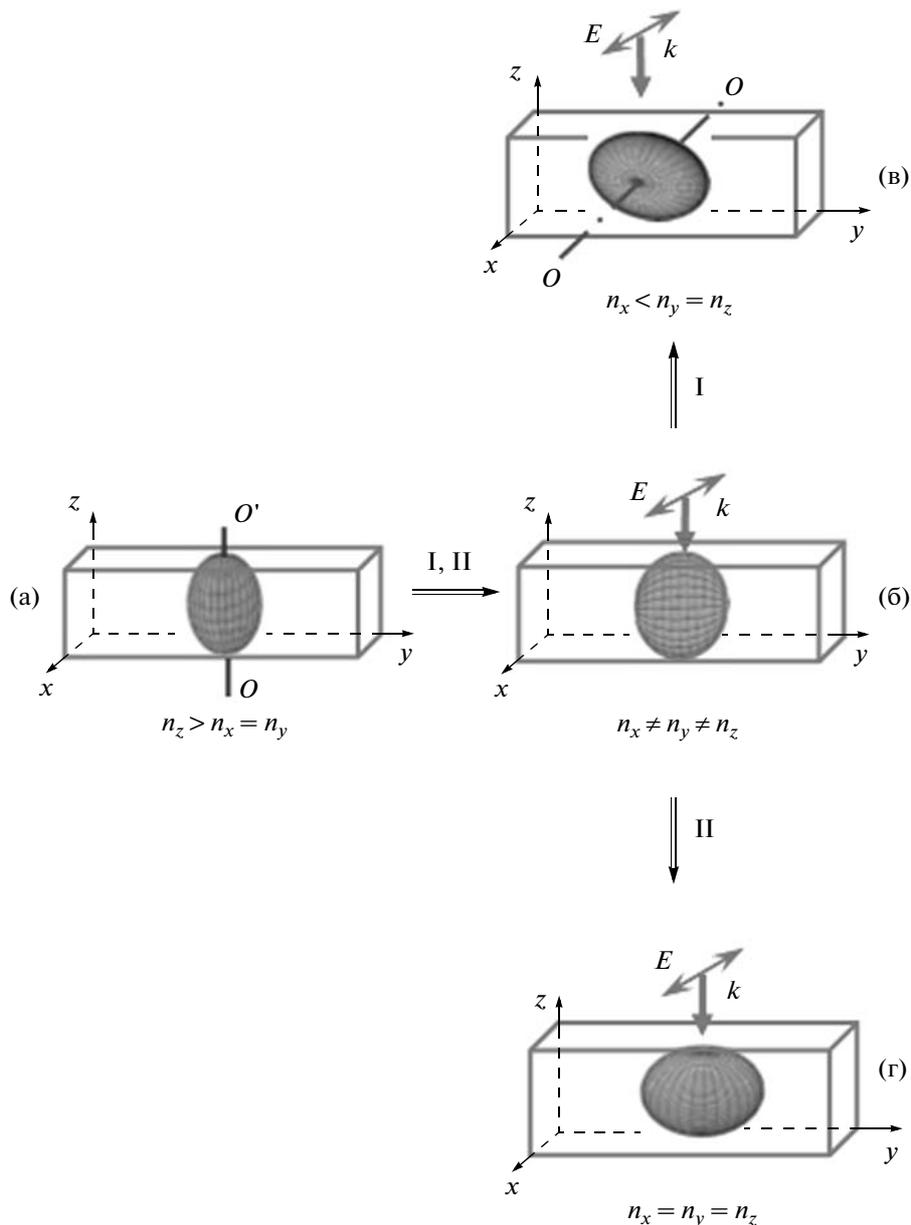


Рис. 4. Эллипсоиды показателей преломления пленок азополимеров до и после наведения анизотропии поляризованным УФ-светом. а – состояние до облучения: одноосная пленка с оптической осью z (положительная пленка C); б – промежуточный этап облучения: двуосная пленка; в – состояние насыщения для гомологов с азофрагментом, содержащим акцепторный заместитель: одноосная пленка с оптической осью x (негативная пленка A); г – состояние насыщения для гомологов с азофрагментом, содержащим донорный заместитель: изотропная пленка.

ведены на рис. 3б, 3г. Качественно кинетика наведения анизотропии в полимере поли-II отвечает механизму фотопереориентации, а в полимере поли-V – механизму фотоселекции [6, 7]. Как правило, в случае фотопереориентации *цис*-изомеры короткоживущие, а в случае фотоселекции – долгоживущие. Время жизни *цис*-изомеров в этих полимерах τ_i ($i = II, V$) было оценено путем исследования спектральной релаксации в максимуме $\pi\pi^*$ -полосы после облучения неполяризованным УФ-светом. Полученные времена релак-

сации составляли $\tau_{II} = 4$ с и $\tau_V > 12$ ч. Время τ_{II} по порядку величины отвечает механизму переориентации, а время τ_V – механизму угловой фотоселекции.

Короткое время релаксации в случае поли-II дает возможность применить метод полного поглощения для определения компоненты D_z . Расчетная кинетическая кривая для D_z приведена на рис. 3б. Видно, что формирование одноосной структуры сопровождается небольшим уменьше-

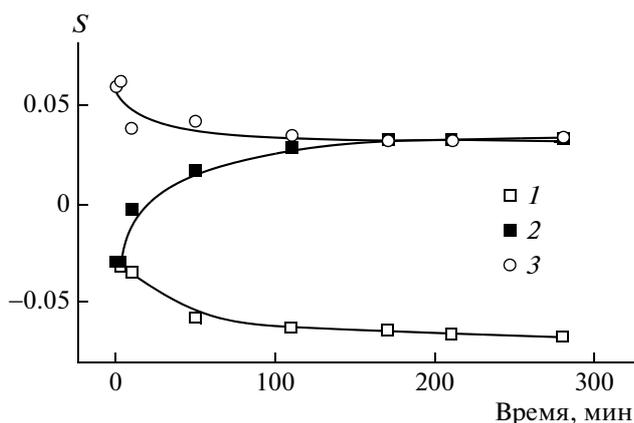


Рис. 5. Зависимости компонент параметра порядка S_{xx} (1), S_{yy} (2) и S_{zz} (3) от продолжительности облучения для поли-II, рассчитанные на основе экспериментальных кривых $D_{x,y,z}(t)$ (рис. 3б).

нием концентрации азофрагментов в направлении нормали к пленке в связи с частичной переориентацией в другие направления. В состоянии насыщения выполняется соотношение $D_x < D_y = D_z$, т.е. азофрагменты равномерно распределены в плоскости, перпендикулярной вектору поляризации возбуждающего света. Следовательно, распределение азофрагментов вполне определяется геометрией облучения в отличие от ранее исследованных полиэфиров, в которых четко наблюдались процессы фотоиндуцированной самоупорядоченности [17]. Это, очевидно, связано с более высокими температурами стеклования в случае изученных азопроизводных полиметакрилата, благодаря чему процессы самоупорядочения менее эффективны. Следует также указать на отсутствие в них ЖК-мезофаз, которые радикально усиливают процессы самоупорядочения.

Подставляя значения D_i ($i = x, y, z$) в формулы (1), для пленки поли-II можно найти величины

Таблица 2. Значения параметра порядка S_x и показателя двойного лучепреломления $n_y - n_x$ фотоориентированных пленок азополимеров в состоянии насыщения, а также время τ_s достижения насыщения $n_y - n_x$

Полимер	$ S_x $	$n_y - n_x$	τ_s , мин
Поли-I	0.042	0.115	240
Поли-II	0.067	0.125	150
Поли-III	0.060	0.119	85
Поли-IV	0.051	0.101	60
II-со-ММА (50 мол. % II)	0.045	0.081	170
II-со-ММА (35 мол. % II)	0.043	0.075	255
II-со-ММА (15 мол. % II)	0.038	0.062	360
II-со-ММА (5 мол. % II)	0.032	0.041	430

главных компонент параметра ориентационного порядка \hat{S} для разных доз облучения. Соответствующие кривые показаны на рис. 5. Видно, что в состоянии насыщения реализуется отрицательный ориентационный порядок азофрагментов, характеризующийся скаляром $S \equiv S_{xx} = -0.07$. Параметр S_{xx} указывает, насколько хорошо азофрагменты уложены в плоскость, перпендикулярную вектору поляризации возбуждающего света (оси x). До облучения пленки наблюдается одноосное положительное упорядочение азофрагментов вдоль оси z , что характеризуется скаляром $S \equiv S_{zz} = 0.06$.

Следовательно, облучение пленок полимера II ведет к трансформации одноосной структуры с положительным ориентационным порядком (термодинамически выгодной структуры, возникающей за счет самоупорядочения) в одноосную структуру с негативным ориентационным порядком (метастабильную структуру с симметрией светового поля). Промежуточные состояния являются двуосными. В свою очередь облучение полимера V разрушает ориентационный порядок. Причина заключается в фототрансформации анизотропных *транс*-изомеров в квазиизотропную *цис*-форму во всех направлениях, а не только в направлении поляризации возбуждающего света, как на первом этапе облучения.

По аналогии с II параметр порядка в состоянии насыщения можно рассчитать для всех гомологов с азофрагментами, которые содержат акцепторный заместитель. Эти данные приведены в табл. 2. Здесь также представлены значения двойного лучепреломления в состоянии насыщения ($\Delta n = n_y - n_x = n_z - n_x$) и времени, необходимого для достижения этого состояния τ_s . Приведенные данные соответствуют пленкам примерно одинаковой толщины, близкой к 300 нм. Измерения для всех материалов были проведены при комнатной температуре, т.е. гораздо ниже температур их стеклования. Учитывая это, а также наличие одних и тех же фаз во всех исследуемых веществах, представляется возможным провести сравнение их параметров.

Из табл. 2 видно, что длина спейсера в боковой группе азополимера влияет на эффективность ФОА, которую можно оценить по величине двойного лучепреломления или параметра порядка: для гомологов с алкильным спейсером эффективность ФОА несколько ниже, чем для гомологов, их не содержащих. Уменьшение абсолютного значения параметра порядка S_{xx} в состоянии насыщения с ростом длины алкильного спейсера мы связываем с увеличением мобильности азохромофоров, приводящей к интенсификации термодинамических процессов ориентационной релаксации. Возрастание мобильности полимерных фрагментов с появлением и удлинением спейсера подтверждается понижением темпера-

туры стеклования полимеров. Об этом также свидетельствует ускорение достижения состояния насыщения (табл. 2).

Релаксация светоиндуцированного состояния азофрагментов может привести как к их полному ориентационному разупорядочению (изотропному состоянию), так и к другому типу упорядочения, термодинамически более выгодному, чем первый. Стержнеобразные азофрагменты спонтанно ориентируются своими длинными осями в одном направлении. Такой тип самоупорядочения особенно ярко реализуется в жидких кристаллах и ЖК-полимерах каламитического типа [13, 14]. Он характеризуется положительными значениями параметра ориентационного порядка S .

Разумеется, в исследованных азометакрилатах с температурой стеклования выше 400 К процессы ориентационной релаксации не могут доминировать в макрообъеме, подобно тому, как это происходит в ЖК-азополимерах на основе полиэфиров с низкой температурой кристаллизации [17, 20, 21]. В то же время локальные процессы релаксации вполне возможны. Наиболее вероятно, они происходят в окрестности фотовозбужденных азофрагментов, поскольку при релаксации их электронного возбуждения происходит локальный нагрев [22], приводящий к увеличению подвижности молекулярных фрагментов. Чем ниже температура стеклования азополимера, тем интенсивнее должны быть указанные процессы.

Для выяснения того, какие процессы ориентационной релаксации (разупорядочение или спонтанное упорядочение) доминируют в изучаемых полимерах, был проведен следующий эксперимент. Пленки азополимеров с фотоиндуцированной структурой, изображенной на рис. 4б, нагревали до 450 К в течение 1 ч и затем охлаждали до комнатной температуры. Так мы пытались смоделировать локальный нагрев при релаксации энергии фотовозбуждения. Исследование пленок после тепловой обработки с помощью ноль-эллипсометрии показало, что эллипсоид их показателя преломления соответствует представленному на рис. 4а. Это значит, что светоиндуцированный порядок релаксирует к изначальному позитивному порядку пленок.

Таким образом, можно предположить, что при фотооблучении преобладает конкуренция фотоиндуцированного и спонтанного порядка, а не конкуренция фотоупорядочения и разупорядочения. Исходя из этого, процесс формирования негативного фотоиндуцированного порядка в азополимерах можно представить следующим образом. В окрестности азофрагмента, отдающего энергию своего фотовозбуждения окружению, интенсифицируются процессы самоупорядочения. В результате возникают кластеры азофрагментов с позитивным ориентационным порядком.

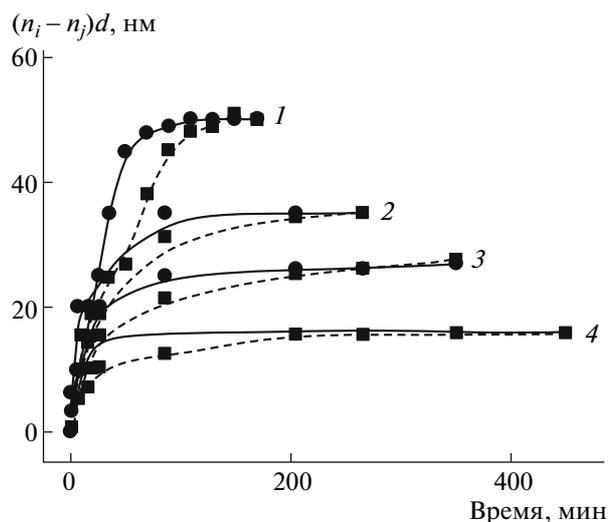


Рис. 6. Зависимости набегов фаз $(n_y - n_x)d$ (штриховые кривые) и $(n_z - n_x)d$ (сплошные) от дозы облучения для пленок сополимеров II-со-MMA с содержанием II 50 (1), 35 (2), 15 (3) и 5 мол. % (4). Параметры облучения: $\lambda_{об} = 365$ нм, $I = 4.5$ мВт/см², x -поляризация.

ком. Ориентация осей таких кластеров определяется геометрией светового поля. В нашем случае облучения оси распределены в плоскости, перпендикулярной поляризации света. Значит, микроскопический негативный порядок облученных пленок формируется за счет негативного упорядочения в световом поле кластеров азофрагментов с позитивным ориентационным порядком. Чем выше степень позитивного упорядочения азофрагментов в кластерах, тем выше степень фотоиндуцированного негативного порядка. Поскольку в аморфных азополимерах трудно ожидать большой степени ориентационного самоупорядочения, интенсификация этих процессов должна приводить к ослаблению светоиндуцированного негативного порядка.

ФОА в сополимерах

Нами были также исследованы закономерности ФОА в серии сополимеров II-MMA с концентрацией азохромофоров в полимерной цепи 5–50 мол. %. Кинетика фазовых набегов для этих сополимеров представлена на рис. 6. Полученные зависимости $(n_y - n_x)d$ и $(n_z - n_x)d$ от продолжительности облучения качественно похожи на соответствующие кривые для гомополимера II: они монотонно возрастают и насыщаются, сливаясь в состоянии насыщения. Это свидетельствует о наведении негативного одноосного порядка с осью x , совпадающей с направлением поляризации возбуждающего света. С уменьшением концентрации азофрагментов эффективность ФОА мо-

нотонно уменьшается (табл. 2), однако даже при небольшой их концентрации (5 мол. %) наблюдается фотоиндуцированная упорядоченность. Время достижения насыщения ФОА растет с уменьшением концентрации азофрагментов. Индуцированная анизотропия стабильна во времени для всех гомологов данной серии.

Измерение компонент D_x и D_y показало, что, как и в случае полимера-II, фотоупорядоченность азофрагментов в сополимерах происходит по механизму переориентации. Аналогично полимеру II для всех сополимеров был определен параметр ориентационного порядка в состоянии насыщения S_{xx} . Полученные для всех гомологов параметры $(n_y - n_x)$, $|S_{xx}|$ и τ_s приведены в табл. 2.

Как и в случае гомополимеров, снижение параметра порядка $|S_{xx}|$ в сополимерах с уменьшением концентрации азофрагментов c_a может быть связано с усилением процессов ориентационной релаксации. Действительно, чем меньше c_a , тем ниже температура стеклования полимеров, следовательно, выше подвижность их цепей.

Замедление процесса индуцирования анизотропии с уменьшением концентрации азофрагментов можно объяснить коллективным характером их ориентации. Как было сказано, переориентирующийся при световом возбуждении и релаксации азохромофор ориентирует свое ближайшее окружение, формируя кластер позитивно упорядоченных фрагментов. Вероятность коллективной ориентации возрастает с увеличением c_a . Следовательно, чем выше c_a , тем быстрее достигается насыщение процесса фотоупорядочения.

Следует отметить, что в процесс коллективной ориентации могут вовлекаться и нефоточувствительные фрагменты основной и боковой цепей [17, 20, 21], что должно минимизировать свободную энергию системы.

В заключение отметим, что ориентационный порядок, индуцированный во всех полученных полимерах и сополимерах, сохранялся на протяжении длительного времени (месяцев) при хранении пленок при комнатной температуре. Это открывает перспективу использования полученных азокполимеров как материалов для архивной записи информации и статической голографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами исследованы особенности пространственной фотоиндуцированной ориентационной упорядоченности в азокполимерах при возбуждении светом, соответствующем π^* -полосе поглощения азофрагментов. С этой целью был синтезирован ряд метакриловых полимеров и сополимеров с боковыми азобензольными фрагментами с различными заместителями.

До облучения азофрагменты во всех полимерах демонстрируют склонность к ориентации в направлении нормали к пленке. При облучении их пространственная ориентация изменяется, причем эти изменения имеют характер насыщения. Ориентация в состоянии насыщения зависит от концевых заместителей в азофрагменте. В случае акцепторных заместителей (NO_2 , COOC_4H_9) реализуется одноосная ориентация азофрагментов с их равномерным распределением в плоскости, перпендикулярной поляризации возбуждающего света. В случае донорных заместителей (OC_3H_{11}) распределение азофрагментов в состоянии насыщения изотропное. Такое отличие связано с доминирующим механизмом фотоупорядочения, определяемым временем жизни фотовозбужденных *цис*-изомеров. Наличие гибкого спейсера, связывающего азофрагмент с макроцепью, несколько уменьшает фотоиндуцированный порядок, что обусловлено усилением процессов ориентационной релаксации при повышении мобильности азохромофоров. В ряду сополимеров фотоиндуцированный порядок монотонно снижается с уменьшением концентрации азофрагментов. Это тоже может быть связано с усилением процессов ориентационной релаксации, что подтверждается понижением температуры стеклования азокполимеров.

Обнаруженные закономерности фотоупорядочения расширяют наши представления о фотоиндуцированных процессах в метакриловых азокполимерах и могут быть использованы для дальнейшей оптимизации этого класса полимеров с целью применения в оптических системах записи, хранения и обработки информации, в голографии и информационных дисплеях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromism / Ed. by Brown G.H., New York: Wiley, 1971. V. 4.
2. Rau H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1967. V. 71. S. 44.
3. Eisenbach C. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. V. 84. S. 680.
4. Ichimura T. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1847.
5. Natansohn A., Rochon P. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4139.
6. Dumont M., Sekkat Z. // Proc. SPIE. 1992. V. 1774. P. 188.
7. Dumont M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. V. 282. P. 437.
8. Макушенко А.М., Непорент Б.С., Столбова О.В. // Оптика и спектроскопия. 1971. № 31. № 5. С. 741.
9. Todorov T., Tomova N., Nikolova L. // Appl. Opt. 1984. V. 23. P. 4309.
10. Eich M., Wendorff J.H., Reck B., Ringsdorf H. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1987. V. 8. P. 59.

11. *Natansohn A., Xie S., Rochon P.* // *Macromolecules*. 1992. V. 25. P. 5531.
12. *Holme N.C.R., Ramanujam P.S., Hvilsted S.* // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. P. 4622.
13. *Blinov L., Kozlovsky M., Ozaki M., Skarp K., Yoshino K.* // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. P. 3860.
14. *Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media* / Ed. by Shibaev V.P. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
15. *Yaroshchuk O., Sergan T., Lindau J., Lee S.N., Kelly J., Chien L.-C.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 5330.
16. *Yaroshchuk O.V., Kiselev A.D., Zakrevskyy Yu., Bidna T., Kelly J., Chien L.-C., Lindau J.* // *Phys. Rev. E*. 2003. V. 68. P. 011803-1.
17. *Yaroshchuk O.V., Dumont M., Zakrevskyy Y.A., Bidna T.V., Lindau J.* // *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 4647.
18. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей / Под ред. Н.Н. Ворожцова. М.: Госхимиздат, 1955.
19. *Kawanishi Y., Seki T., Ichimura K., Ikeda M., Aoki K.* // *Polymer for Advanced Technologies*. 1990. V. 1. № 5–6. P. 311.
20. *Pedersen T.G., Johansen P.M., Holme N.C.R., Ramanujam P.S., Hvilsted S.* // *J. Opt. Soc. Am. B*. 1998. V. 15. P. 1120.
21. *Yaroshchuk O.V., Reshetnyak V.Y., Tereshchenko A.G., Shans'ky L.I., Puchkovs'ka G.A., Lindau J.* // *Mater. Sci. Eng.* 1999. С С8–С9. P. 211.
22. *Сазонов В.Н.* // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1982. Т. 82. С. 1092.

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СИСТЕМЕ ОЛИГО(3,3-бис-(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАН) И ОЛИГО(3-МЕТИЛ-3-АЗИДОМЕТИЛОКСЕТАН)¹

© 2010 г. Г. С. Кулагина*, Э. Р. Бадамшина*, Ю. М. Михайлов*,
С. А. Писарев**, Р. Р. Хасбиуллин**, А. Е. Чалых**

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

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

Поступила в редакцию 15.04.2009 г.

Принято в печать 04.06.2009 г.

Исследованы взаиморастворимость и взаимодиффузия в бинарной системе олиго(3,3-бис-(азидометил)оксетан) и олиго(3-метил-3-азидометиллоксетан), отличающиеся симметричным и несимметричным положением азидных групп вдоль полимерной цепи соответственно. Особенности химического и конформационного строения обеспечивают способность олиго(3,3-бис-(азидометил)оксетана) кристаллизоваться при температурах ~50°C. Система азидоксетановых олигомеров характеризуется простым кристаллическим равновесием кристалл–расплав. Построена обобщенная диаграмма состояния бинарной системы. Детально проанализированы зоны взаимодиффузии олигомеров в широком диапазоне температур и установлен ряд специфических эффектов, проявляющихся в процессе их взаимной растворимости. Получены концентрационные и температурные зависимости коэффициентов диффузии, рассчитаны энергии активации диффузии.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание уделяется синтезу олигомеров и полимеров, используемых в качестве связующих при создании композиций с высокими энергетическими характеристиками [1–5]. Термохимический анализ показал, что перспективными в этом направлении являются олигомеры, полимеры и сополимеры, синтезируемые на основе азидсодержащих оксетанов – четырехчленных циклических эфиров. Наиболее часто используемыми мономерами этого класса являются 3,3-бис-(азидометил)оксетан (БАМО) и 3-метил-3-азидометиллоксетан (АММО) [6, 7]. Синтез олигомеров и полимеров на их основе осуществляют в большинстве случаев методом катионной полимеризации под действием кислот Льюиса. Полученные таким образом продукты имеют ММ в диапазоне $(1–50) \times 10^3$ [5–7].

В работах [8, 9] показано, что олигооксетаны с концевыми гидроксильными группами олиго-

АММО и олигоБАМО являются перспективными преполимерами при создании полиуретановых термоэластопластов, причем цепи олигоАММО выступают в качестве “мягких” блоков, а цепи олигоБАМО наряду с диолуретановыми фрагментами – соответственно “твердых”. Можно полагать, что определенное сочетание блоков олигооксетандиолов различного конформационного строения и ММ, с одной стороны, и оптимизация условий синтеза, с другой, обеспечат получение термоэластопластов с заданными гетерогенной структурой и эксплуатационными свойствами.

С этой точки зрения весьма важной является информация о структуре и свойствах смесевых композиций олигоАММО–олигоБАМО, используемых при синтезе термоэластопластов. Литературный поиск показал, что на сегодняшний день выполнены исследования, касающиеся способов синтеза и характеристик индивидуальных компонентов. Так, в работах [5, 9–11] методами ГПХ, ИК-спектроскопии, ДСК, ТГА, РСА получены данные о молекулярно-массовых параметрах, функциональности, структуре, термостойкости, релаксационных переходах олигоАММО и олигоБАМО. Однако вопросы, связанные с поведением смесей олигомеров, остаются открытыми.

Цель настоящей работы – исследование растворимости, фазового равновесия и взаимодиф-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН 18П и Программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН (проект 4ОХ).

E-mail: gskulagina@rambler.ru (Кулагина Галина Серафимовна).

фузии в бинарной системе олигоАММО–олиго-БАМО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали олигооксетандиолы олигоАММО ($M_w = 1.3 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.3$, степень полимеризации ~ 10 , $n_D^{20} = 1.497$) и олигоБАМО ($M_w = 1.2 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.4$, степень полимеризации ~ 7 , $n_D^{20} = 1.528$, $T_{пл} \sim 50^\circ\text{C}$).

Олигомеры синтезированы катионной полимеризацией в растворе ДХ в присутствии иницирующей системы эфират трехфтористого бора–этиленгликоль². ММ олигомеров находили методом ГПХ на хроматографе фирмы “Waters” при 25°C [10].

Фазовые и релаксационные переходы олигомеров и их смесей определяли методом ДСК на приборе “DSC 204 F1 Phoenix” (“Netzsch”, Германия) при скорости нагревания 10 град/мин с погрешностью ± 0.2 град.

Морфологию кристаллов олигоБАМО изучали методом оптической поляризационной микроскопии в изотермических ($20\text{--}23^\circ\text{C}$) и неизотермических условиях ($T = 23\text{--}60^\circ\text{C}$) с помощью микроскопа “Olympus BX51” (Япония). Исследования проводили на пленках олигомеров, толщины которых составляла $\sim 100\text{--}150$ мкм.

Растворимость и взаимодиффузию исследовали методом многолучевой интерференции на лазерном диффузиометре ОДА-2 ($\lambda = 632.8$) в термостатируемой диффузионной ячейке при непосредственном контакте олигоАММО и олигоБАМО в оптическом клине средней толщины 100 мкм [12]. Эксперименты проводили по двум методикам: в режимах ступенчатого повышения и понижения температуры и в изотермических условиях при заданной температуре ($20\text{--}85^\circ\text{C}$). Интерферограммы зон взаимодиффузии регистрировали с помощью цифровой видеокамеры. Обработку интерферограмм, построение концентрационных профилей и расчет коэффициентов диффузии осуществляли стандартным способом с использованием метода Матано–Больцмана [12]. Растворимость компонентов определяли, анализируя профили распределения концентрации в диффузионных зонах, полученных при температуре выше и ниже температуры плавления олигоБАМО. Методами оптической рефрактометрии с использованием прибора ИРФ-454 БМ получали температурные зависимости показателей преломления олигооксетандиолов, по которым рассчитывали гипотетическое

число интерференционных полос, возникающее в зоне взаимодиффузии при полной взаимной растворимости компонентов, и инкремент концентрации ($\Delta\varphi = 6.7\%$), соответствующий изменению локального состава при переходе от одной интерференционной полосы к другой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диффузионные зоны

В рамках исследования фазовых равновесий в бинарной системе олигоАММО–олигоБАМО были проанализированы результаты диффузионных экспериментов. На рис. 1 представлены интерференционные картины зон взаимодиффузии сопряженных фаз олигооксетандиолов при температурах ниже и выше $T_{пл}$ олигоБАМО, которая по данным ДСК составляет $\sim 50^\circ\text{C}$. Видно, что при низких температурах ($T \leq 30^\circ\text{C}$) четко идентифицируется самопроизвольно возникающая градиентная зона III (рис. 1а) протяженностью $X \cong 80$ мкм (время диффузии 15 мин), соответствующая растворению поликристаллов олигоБАМО в олигоАММО. Размеры этой зоны при $T = \text{const}$ непрерывно увеличиваются, а концентрация насыщенного раствора φ_i , устанавливающаяся на границе раздела с кристаллической фазой олигоБАМО, остается постоянной. Величину φ_i рассчитывали, умножая $\Delta\varphi$ на число интерференционных полос, пересекающих в зоне взаимодиффузии линию равной толщины.

Выше температуры плавления олигоБАМО (рис. 1б, 1в) диффузионная область III представляет собой однофазную систему, в пределах которой состав растворов плавно и непрерывно изменяется (рис. 2), переходя от фазы олигоАММО к фазе олигоБАМО. Размеры этой зоны, как и распределение концентрации в ней, изменяются с увеличением времени наблюдения. Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей по направлению градиента концентрации и кинетика увеличения размеров всей зоны взаимодиффузии описываются традиционными диффузионными закономерностями – кинетические кривые линейны в координатах $x-t^{1/2}$ (рис. 3).

Это позволяет утверждать, что, во-первых, исследованные компоненты выше температуры плавления олигоБАМО полностью совместимы, во-вторых, механизм растворения олигооксетандиолов диффузионный и не зависит от фазового состояния олигоБАМО.

Особо следует отметить два необычных экспериментальных факта, установленных при детальном анализе зон взаимодиффузии олигоАММО–олигоБАМО. Первый касается поведения системы вблизи температур плавления олигоБАМО. Обнаружено, что, начиная с $\sim 35^\circ\text{C}$, в области фазы олигоБАМО наблюдается постепенное повы-

² Олигооксетандиолы синтезированы О.М. Ольховой в ИПХФ РАН.

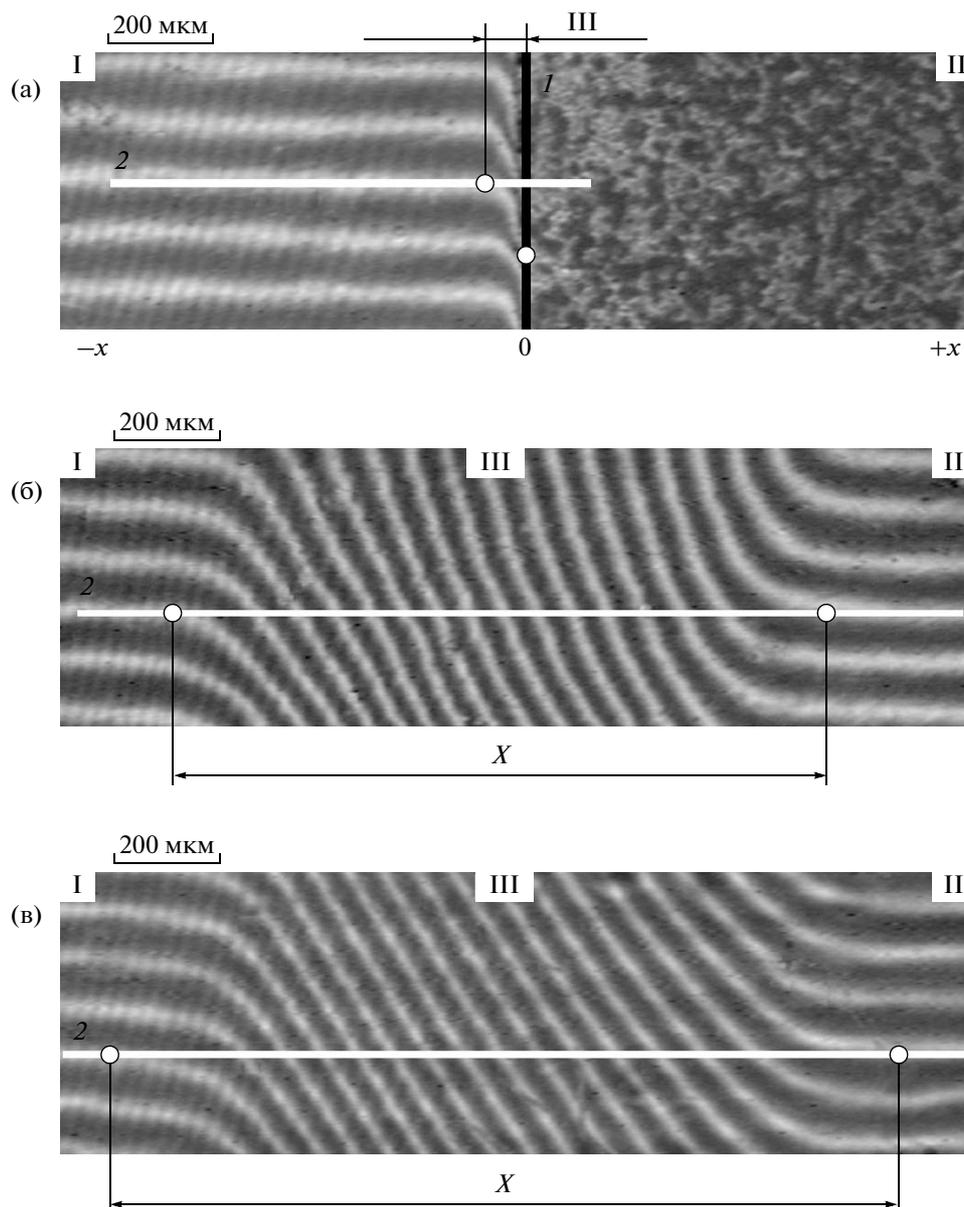


Рис. 1. Интерферограммы зон взаимодействия системы олигоАММО–олигоБАМО, полученные при 30 (а), 50 (б) и 60°С (в). I – олигоАММО; II – олигоБАМО; III – область взаимодействия. I – пограничная линия; 2 – линия равной толщины. Пояснения в тексте.

шение прозрачности и, как следствие, возникновение в данной области интерференционной картины (II), которая отражает диффузионное проникновение олигоАММО в межкристаллитное пространство олигоБАМО (рис. 4). Очевидно, что этот эффект обусловлен, с одной стороны, низкой степенью кристалличности данного образца олигоБАМО, с другой – с присутствием в нем кристаллитов с широким распределением по размерам, одна из фракций которых плавится при более низких температурах. Для таких интерферограмм растворимость кристаллитов оБАМО

оценивали по значению локального предельного состава раствора φ , ниже которого частиц дисперсной фазы олигоБАМО нет.

Вторая особенность связана с изменением структуры зон взаимодействия при снижении температуры от T_1 ($T_1 > T_{пл}$) до T_2 ($T_2 < T_{пл}$). Как отмечалось в работе [13], эти эксперименты необходимы для проверки обратимости значений растворимости компонентов. При снижении температуры в условиях быстрого или ступенчатого охлаждения структура градиентной зоны не меняется, т.е. система при изменении температуры в

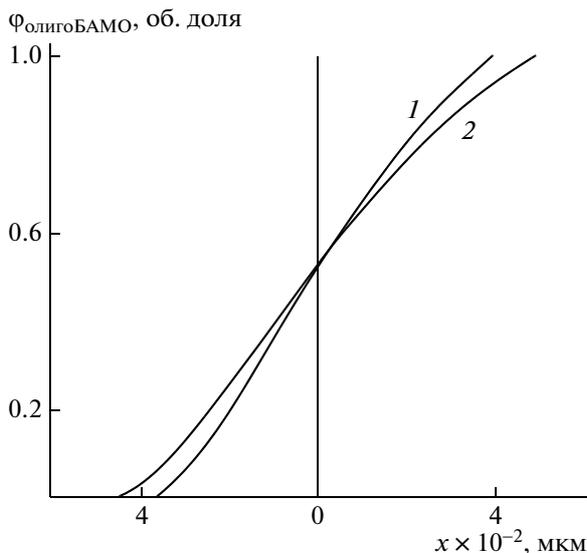


Рис. 2. Концентрационные профили в зоне взаимодиффузии системы олигоАММО–олигоБАМО через 25 (1) и 50 мин (2) с момента диффузионного контакта. $T = 55^\circ\text{C}$.

указанном диапазоне переходит в неравновесное переохлажденное состояние. На рис. 5 в качестве примера приведены интерферограммы, иллюстрирующие кристаллизацию олигоБАМО из переохлажденного расплава. Видно, что появление кристаллов начинается только после наблюдения в течение 2–3 ч и продолжается в течение суток вплоть до полного завершения фазовых превращений и формирования “равновесного” состояния, близкого к исходному состоянию системы при выбранной температуре отжига.

Интересной особенностью, обнаруженной в ходе диффузионного эксперимента, является то, что кристаллы олигоБАМО образуются при понижении температуры в первую очередь в средней концентрационной зоне взаимодиффузии и только потом в области чистого олигоБАМО. При повторном цикле нагревание–охлаждение наблюдается обратный эффект – кристаллы в фазе олигоБАМО плавятся раньше, чем в растворе. Как следует из рис. 6, при 45°C кристаллы остаются исключительно в диффузионной зоне, в то время как область олигоБАМО II полностью прозрачна.

Достаточно длительное пребывание градиентной системы в переохлажденном состоянии (несколько часов) позволило нам впервые получить *in situ* информацию о коэффициентах диффузии в этом температурном диапазоне, речь о которой пойдет ниже.

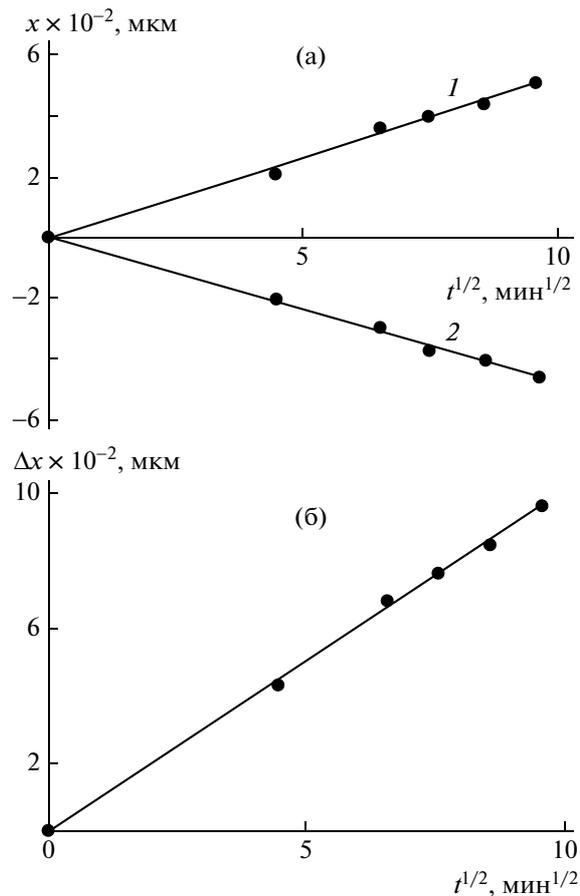


Рис. 3. Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей (а) и кинетика изменения размеров зоны взаимодиффузии (б) в системе олигоАММО–олигоБАМО. 1 – олигоБАМО; 2 – олигоАММО. $T = 55^\circ\text{C}$.

Диаграмма фазового состояния системы олигоАММО–олигоБАМО

На рис. 7 представлены типичные термограммы индивидуальных олигомеров и их смесей. Видно, что кривые ДСК характеризуются слабо выраженным эндомаксимумом ($\Delta H \cong 2.7$ Дж/г), отвечающим плавлению олигоБАМО. В смесевых композициях он естественным образом выражен тем слабее, чем выше содержание олигоАММО ($\Delta H \cong 1$ Дж/г, олигоАММО 75%). При этом температура плавления олигоБАМО закономерно снижается по мере увеличения содержания в смесях аморфного олигоАММО. Данный эффект свидетельствует о том, что его присутствие влияет не только на термодинамику плавления олигоБАМО, но и на кинетику и характер его кристаллизации. Действительно, если интервал плавления олигоБАМО достаточно широк, что связано с неоднородностью размеров кристаллитов олигооксетандиола, то в смесях наблюдается четко выраженный индивидуальный пик плавления. Вероятно, в этом случае происходит образование кристал-

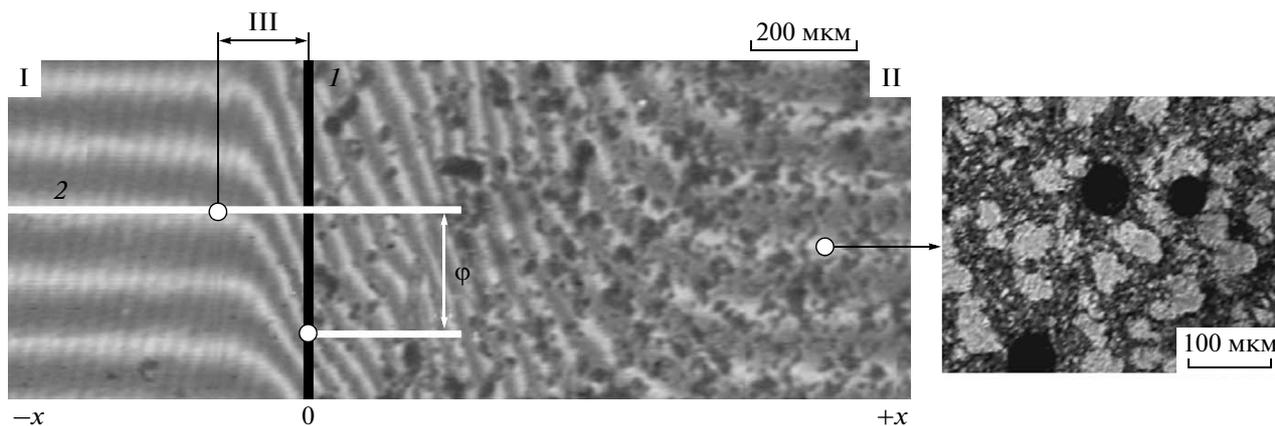


Рис. 4. Интерферограмма зоны взаимодействия олигоАММО–олигоБАМО. I – олигоАММО; II – олигоБАМО; III – область взаимодействия. 1 – пограничная линия; 2 – линия равной толщины. $T = 40^\circ\text{C}$.

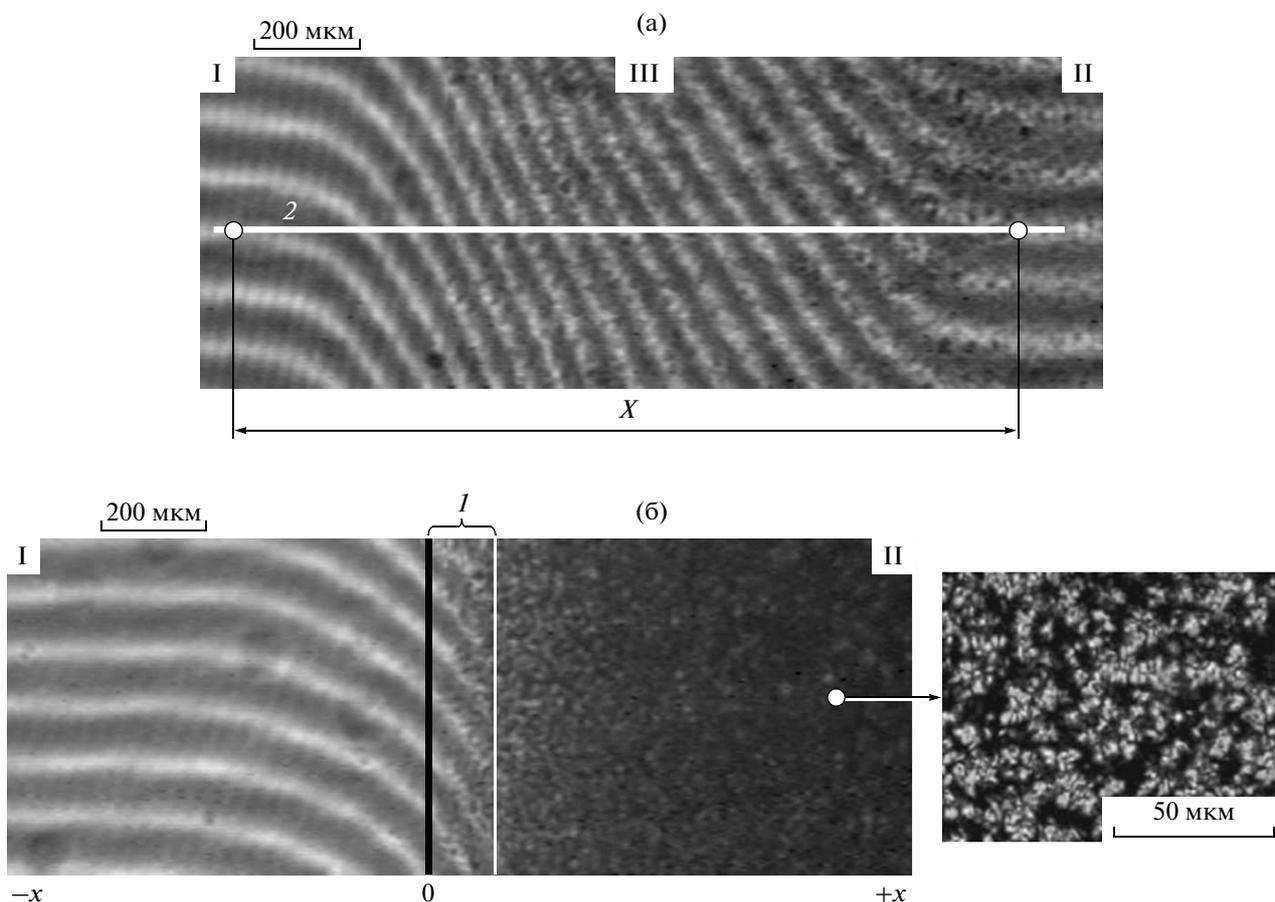


Рис. 5. Интерферограммы зон взаимодействия олигоАММО–олигоБАМО, полученные охлаждением из расплава до 23°C в течение 3.5 (а) и 23 ч (б). I – олигоАММО; II – олигоБАМО; III – область взаимодействия. 1 – переходная область, 2 – линия равной толщины.

лов олигоБАМО с более узким распределением по размерам.

На термограммах переплавленных композиций эндомаксимумы появляются только после

начала процесса кристаллизации переохлажденных расплавов, что позволяет говорить о хорошем согласии данных термохимических и диффузионных исследований.

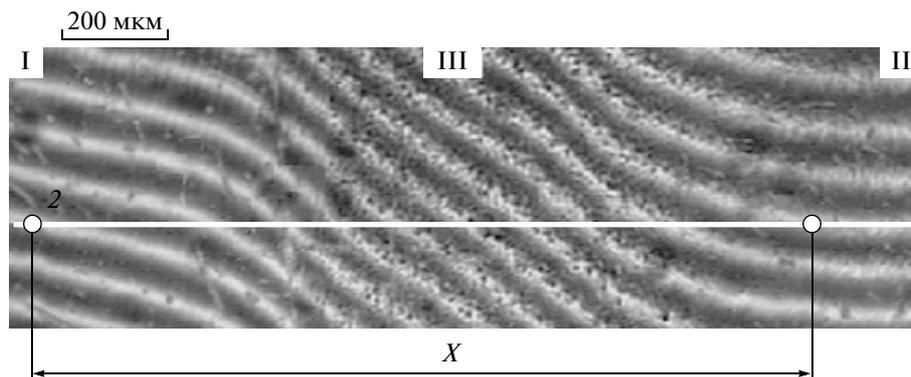


Рис. 6. Интерферограмма зоны взаимодиффузии олигоАММО–олигоБАМО, полученная при повторном нагревании при 45°С. I – олигоАММО; II – олигоБАМО; III – область взаимодиффузии. 2 – линия равной толщины.

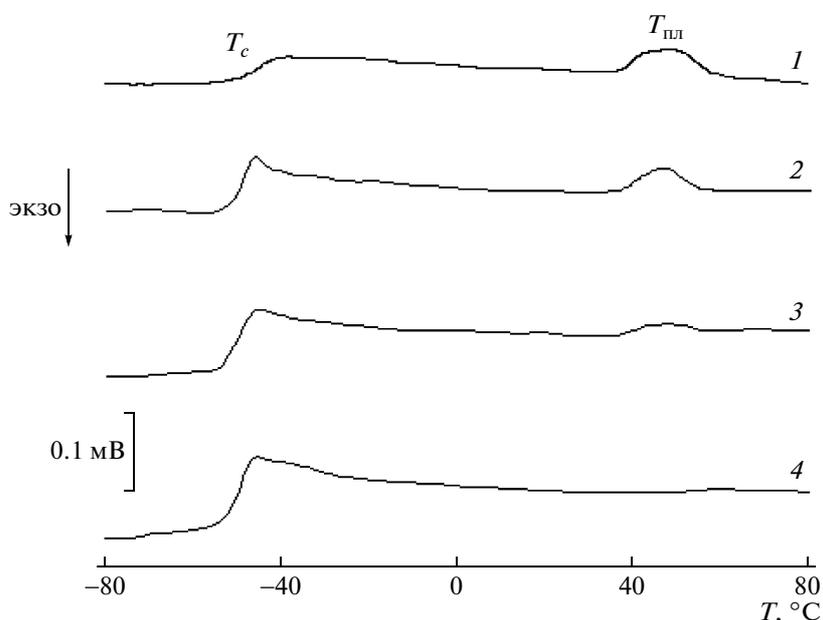


Рис. 7. Термограммы ДСК для олигоБАМО (1), олигоАММО (4) и их смесей с соотношением олигоБАМО : олигоАММО = 50:50 (2) и 25:75 мас. % (3).

Смеси исследуемых олигооксетандиолов характеризуются одной температурой стеклования, концентрационная зависимость которой при переходе от олигоБАМО к олигоАММО удовлетворительно описывается уравнением Фокса–Флори (рис. 8) для смесей [14, 15]. Это в сочетании с данными диффузионных измерений позволяет говорить об отсутствии аморфного расслоения при смешении олигооксетандиолов как выше, так и ниже температуры плавления олигоБАМО.

Данные диффузионных и термохимических исследований были использованы для построения обобщенной диаграммы состояния бинарной системы олигоАММО–олигоБАМО, на которой представлены пограничные кривые ликвидуса и стеклования (рис. 8). На диаграмме штриховой

линией обозначена область существования метастабильных состояний расплава. Видно, что экспериментальные точки, соответствующие температурам плавления смесей и растворимости олигооксетандиолов, полученные разными методами, совпадают между собой и дополняют друг друга, что свидетельствует о равновесности полученной линии ликвидуса.

Как следует из рис. 8, линия ликвидуса имеет вид выпуклой кривой относительно концентрационной оси. При содержании олигоАММО до ~50% несколько понижается температура плавления ($\Delta T \sim 2\text{--}3^\circ\text{C}$). Существенный спад $T_{\text{пл}}$, достигающий $\Delta T \sim 10^\circ\text{C}$ и более, происходит в области, соответствующей концентрации олигоАММО более 70 мас. %.

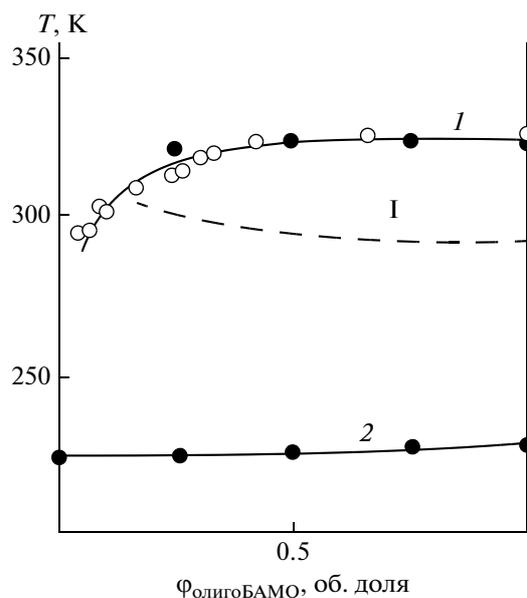


Рис. 8. Диаграмма состояния системы олигоАММО–олигоБАМО. 1 – линия ликвидуса, 2 – концентрационная зависимость температуры стеклования (линия стеклования). I – метастабильная область. Данные получены методами ДСК (темные точки) и интерференции (светлые).

Таким образом, система олигоАММО–олигоБАМО в исследуемом интервале температур от -80°C до 85°C характеризуется только одним типом фазового равновесия – кристаллическим, при котором олигоБАМО выделяется в виде кристаллической фазы, находящейся в равновесии с насыщенным раствором олигоАММО–олигоБАМО.

Диффузия

Типичные концентрационные зависимости коэффициента взаимодиффузии системы олигоБАМО–олигоАММО, полученные для разных температур, представлены на рис. 9. Видно, что в полулогарифмических координатах все они имеют вид выпуклых кривых со слабо выраженным максимумом, расположенным в средней области составов. С повышением температуры экстремальный характер зависимости $\lg D_V - \varphi$ несколько увеличивается. Однако изменение абсолютных значений коэффициентов диффузии с концентрацией незначительно и не превышает ~ 0.4 десятичного порядка. При этом экстраполированные значения коэффициентов взаимодиффузии $D_V(\varphi \rightarrow 1)$ и $D_V(\varphi \rightarrow 0)$ близки между собой. Следовательно, трансляционная подвижность молекул олигоБАМО в матрице олигоАММО и, наоборот, молекул олигоАММО в матрице олигоБАМО, практически совпадает.

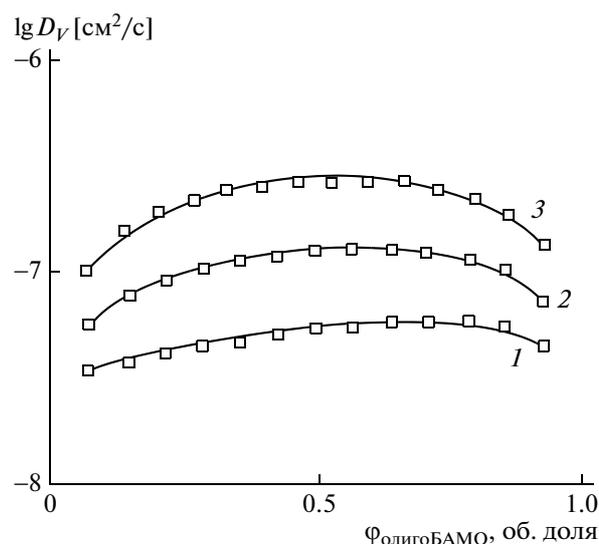


Рис. 9. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии, полученные при 45°C (1), 55°C (2) и 65°C (3).

По температурным зависимостям коэффициентов взаимодиффузии в координатах уравнения Аррениуса (рис. 10) рассчитана кажущаяся энергия активации диффузии, которая во всем диапазоне составов бинарной смеси олигомеров изменяется в диапазоне $38\text{--}42$ кДж/моль.

Поскольку молекулярно-массовые характеристики исследуемых олигооксетандиолов различного строения практически одинаковы, полученные в работе диффузионные характеристики означают близость мономерных коэффициентов

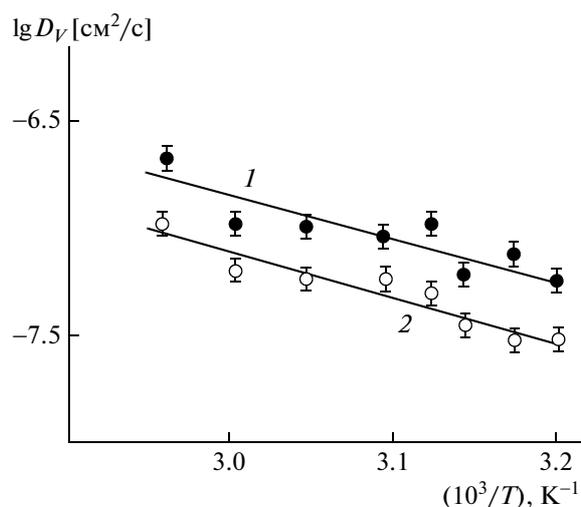


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента взаимодиффузии. Содержание олигоАММО 10 (1) и 90 мас. % (2).

трения олигомеров и идентичность с энергетической точки зрения элементарных актов диффузии.

В дальнейшем мы предполагаем сопоставить эти значения коэффициентов диффузии и энергии активации с мономерными коэффициентами трения и энергиями активации, характеризующими самодиффузию молекул олигооксетандиолов, что позволит выявить вклад в трансляционную подвижность особенностей строения олигооксетандиолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Keicher T., Wasmann W.-F.* // Prop. Explos. Pyrotech. 1992. V. 17. № 4. P. 182.
2. *Athar J., Borah P., Mukundan T., Sarwade D.D., Asthana S.N.* // J. Polym. Mater. 2002. V. 19. № 2. P. 183.
3. *James N.R., Jayakrishnan J.* // Appl. Polym. Sci. 2003. V. 87. № 11. P. 1852.
4. *Oommen C., Amanullal S., Jain S.R.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 4. P. 779.
5. *Михайлов Ю.М., Бадамишина Э.Р.* Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Расчет, 2008.
6. *Gaur B., Lochab B., Choudhary V., Varma I.K.* // J. Macromol. Sci. C. 2003. V. 43. № 4. P. 505.
7. *Mohan Y.M., Mani Y., Raju K.M.* // Designed Monomers Polymers. 2006. V. 9. № 3. P. 201.
8. *Kawasaki H., Anan T., Kimura E., Oyumi Y.* // Prop. Explos. Pyrotech. 1997. V. 22. № 2. P. 87.
9. *Pleshakov D.V., Badamshina E.R., Zaverkina M.A., P'icheva N.N., Merculova L.P., Banzula Y.B.* // Proc. of 37th Int. Conf. of ICT. Karlsruhe. Germany, 2006. P. 153.
10. *Кузаев А.И., Соломко С.И., Ольхова О.М., Миронцева Г.А., Тарасов А.Е., Тяпкина М.Н.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1147.
11. *Hardenstine K.E., Henderson G.V.S., Sperling Jr.L.H., Murphy C.J., Murphy C.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 8. P. 1597.
12. *Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П.* Оптический диффузиометр ОДА-2. М.: ИФХ РАН, 1996.
13. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
14. *Flory P.J.* Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1971.
15. *Lee P.I.* // J. Appl. Polim. Sci. 1991. V. 42. № 12. P. 3077.

УДК 541.64:532.135

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ В КОНВЕРГЕНТНЫХ КАНАЛАХ

© 2010 г. Ал. А. Аскадский, Ю. П. Мирошников, А. В. Марченков

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 14.01.2009 г.

Принята в печать 01.04.2009 г.

Предложен метод моделирования различных случаев столкновения сферических твердых частиц в суспензиях или эмульсиях (например, в смесях полимеров), движущихся в конвергентных (сужающихся) потоках. Такие потоки встречаются во многих технологических схемах переработки полимеров. Полученные формулы позволили связать величины межчастичных расстояний с размерами частиц и их объемной долей. Учтено влияние распределения частиц по размерам и по расстояниям между ними. Предложено описывать линии токов двумя функциями – параболической (в резервуаре) и логарифмической (вблизи входа в капилляр) зависимостями. Высота, на которой происходит сопряжение этих зависимостей, оказалась одинаковой для всех линий тока. При прочих равных условиях число столкновений частиц и их скорость резко возрастают при переходе от резервуара в капилляр, а также при уменьшении радиуса частиц (при постоянной объемной доле). Эксперимент, заключающийся в микросъемке “замороженной” эмульсии ПММА в ПС в различных областях конвергентного течения, показал хорошую качественную корреляцию между экспериментальными и расчетными данными.

Смешение и переработку смесей несовместимых полимеров, представляющих собой эмульсии типа “масло в масле”, осуществляют в вязкотекучем состоянии с использованием серийного технологического оборудования: вальцов, экструдеров, внутренних смесителей, литьевых машин и т.п. Сложная геометрия течения, реализуемая на таком оборудовании, включает конвергентные течения, которые сопровождаются коалесценцией частиц дисперсной фазы. Поэтому важным является разработка способов прогнозирования формирования морфологии в процессах смешения и переработки смесей полимеров.

Схематическое изображение линий токов в конвергентном потоке дано на рис. 1. В монографии [1] рассмотрены основы реологии применительно к задачам течения полимерных систем в каналах различной формы, и в том числе тогда, когда возникают конвергентные потоки.

В сложном механизме течения концентрированных растворов и расплавов смеси полимеров необходимо также учитывать столкновение частиц и их коалесценцию. В работе [2] изучена коалесценция капель ПС в расплавах смесей ПС–ПММА в процессе экструзии. Эффективность (или коэффициент) коалесценции E_c оценена величиной отношения средних объемов (или куба диаметров) частиц ПС после (в экструдате) и до (в

резервуаре реометра) экструзии как $E_c = d_c^3/d_b^3$. Показано, что при определенных условиях коэффициент коалесценции при экструзии смеси ПС : ПММА = 20 : 80 может достигать 125, т.е. в конвергентном потоке в среднем 125 частиц сли-

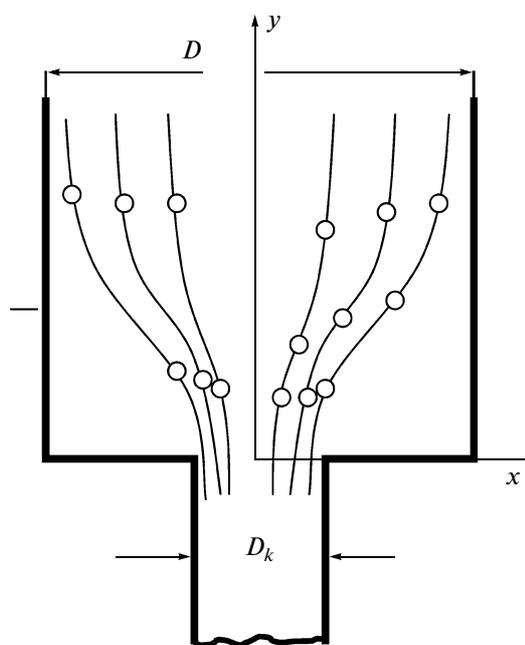


Рис. 1. Схематическое изображение линий токов в резервуаре и капилляре.

E-mail: andrey@ineos.ac.ru (Аскадский Александр Андреевич).

ваются в одну. Важным для настоящей работы результатом является то, что величина E_c не зависит от длины капилляра, т.е. коалесценция протекает в резервуаре и (главным образом) в зоне входа в капилляр.

Морфология смеси ПС–ПММА, возникающая в результате экструзии, изучена в ряде работ. Так, при входе в головку экструдера капли деформируются, переходя в фибриллы, но в самой головке фибриллы разрушаются и образующиеся капли коалесцируют [3, 4]. Были найдены условия экструдирования в двухшнековом экструдере указанных выше смесей и концентрации компонентов, приводящие к получению стабильных структур. Морфология смесей различных полимеров, в том числе и смеси ПС–ПММА, возникающая в результате компаундирования в двухшнековом экструдере, исследована в работе [5]. Показано, что непрерывная морфология претерпевает изменения в процессе компаундирования, превращаясь в дискретные образования на выходе из экструдера. Световая микроскопия была применена для оценки морфологии смесей ПС–ПММА при их прохождении через лабораторный экструдер, что позволило проследить за изменением размеров частиц и их распределения по размерам [6].

В работах [7, 8] рассмотрены различные модификации модели развития морфологии смесей полимеров при компаундировании в двухшнековом экструдере. Экспериментально модель была проверена на смесях ПС и ПЭВД при разном соотношении компонентов. Учет коалесценции частиц в сужающемся потоке позволил объяснить существенное различие расчетных и экспериментальных данных, полученных с помощью более ранних моделей течения.

Таким образом, имеется значительное количество работ, посвященных изучению структуры смесей полимеров, в которых рассматривается коалесценция частиц в смесях несовместимых полимеров при их прохождении через конвергентные каналы. В связи с этим в настоящей работе предложен метод моделирования процессов столкновения твердых или жидких сферических частиц виртуальной суспензии или эмульсии в сужающихся каналах.

ТЕОРИЯ

Определим межчастичные расстояния для сферических частиц, находящихся в объеме жидкости. Начнем со случая наиболее плотной упаковки частиц. Известно, что объемная доля сферических частиц при гексагональной упаковке $\Phi_0 = 0.697$. Уменьшим диаметр сфер, оставив их центры на своих местах. Простые расчеты показывают, что расстояние между частицами, завися-

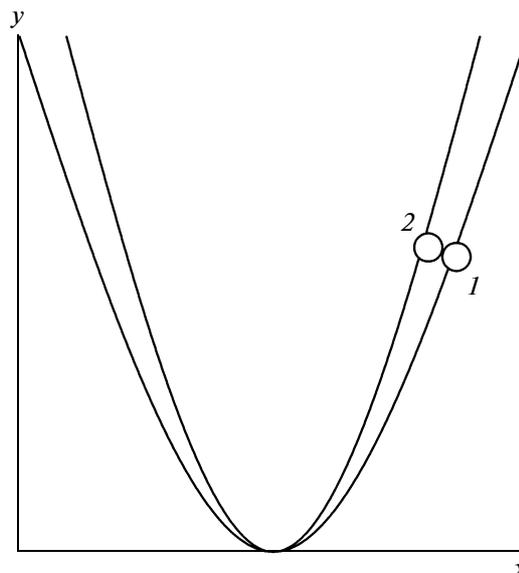


Рис. 2. Столкновение двух сферических частиц, движущихся по n и $n + 1$ линиям тока. Пояснения в тексте.

щее от объемной доли сферических частиц Φ и от их радиуса r , выражается как

$$d = \frac{\sqrt[3]{5.577}}{\sqrt[3]{\Phi}} r = \frac{1.773r}{\sqrt[3]{\Phi}} \quad (1)$$

Рассмотрим теперь задачу о столкновении частиц, движущихся по параболическим линиям тока. Уравнения параболы для n и $n + 1$ линий тока (рис. 2) линий тока имеют вид:

$$y = \frac{4b}{[D - (n - 1)2d]^2} x^2 \quad (\text{для } n\text{-й ветви параболы}) \quad (2)$$

$$y = \frac{4b}{[D - n2d]^2} x^2 \quad (3)$$

(для $(n + 1)$ -й ветви параболы),

где D – диаметр резервуара.

Задача заключается в том, чтобы найти координаты сфер 1 и 2, принадлежащих линиям тока n и $n + 1$, в момент их столкновения. Такой момент наступает, когда расстояние между сферами становится равным $2r$ (r – радиус сферы). Пусть x_n и x_{n+1} – координаты сфер по оси x в момент столкновения. Тогда после ряда преобразований получаем

$$x_{n+1} = \frac{r(D - n2d)}{d}, \quad (4)$$

а величина x_n определится из соотношения

$$x_n = \frac{r(D - n2d)}{d} + 2r \quad (5)$$

Высота y , на которой произойдет столкновение сферических частиц, равна

$$y = \frac{4br^2}{d^2} \quad (6)$$

Как видно, высота не зависит от величины n .

Подставляя формулу (1) в это соотношение, получаем

$$y = \frac{4br^2\Phi^{2/3}}{1.773^2r^2} = 1.272b\Phi^{2/3} \quad (7)$$

Зависимость x_{n+1} от объемной доли частиц Φ выражается как

$$x_{n+1} = \frac{D\sqrt[3]{\Phi}}{1.773} - 2rn \quad (8)$$

Теперь рассмотрим случай, когда линии тока складываются из двух составляющих: в резервуаре линии тока, как и прежде, описываются параболой, но будем предполагать, что при входе в капилляр они описываются логарифмическими зависимостями. Как и раньше, рассмотрим n и $n+1$ линии тока. Уравнения параболы для n и $n+1$ линий тока записываются в виде (2) и (3). Логарифмические зависимости для n и $n+1$ линий тока соответственно можно представить следующим образом:

$$y = A \ln x - A \ln \frac{D_k[D - 2(n-1)d]}{2D} \quad (9)$$

$$y = A \ln x - A \ln \frac{D_k[D - 2nd]}{2D} \quad (10)$$

Найдем точку сопряжения для n -й линии тока. Расчеты приводят к формуле

$$y_c = \frac{4bA[D - (n-1)2d]^2}{[D - (n-1)2d]^2 8b} = \frac{A}{2} \quad (11)$$

Таким образом, координата y в точке сопряжения не зависит от n и одинакова для всех линий тока.

Теперь необходимо рассчитать величину b , т.е. высоту в резервуаре, с которой линии тока являются параболическими. После ряда преобразований получаем

$$b = \frac{0.184A[D - (n-1)2d]^2}{D_k^2 \left[1 - \frac{(n-1)2d}{D}\right]^2} = 0.184 \frac{D^2}{D_k^2} A \quad (12)$$

Далее определим расстояние между точками сопряжения, соответствующими n и $n+1$ линиям тока. Итоговое выражение имеет вид

$$x_{c,n} - x_{c,n+1} = 1.649 \frac{dD_k}{D} \quad (13)$$

Из формулы (13) видно, что расстояние между точками сопряжения не зависит от n , т.е. одинаково для всех линий тока.

Столкновение частиц на том участке, где линии тока описываются логарифмическими зависимостями, происходит в точке с координатой

$$y = A \ln \frac{x_{n+1} 2D}{D_k(D - 2nd)} = A \ln \frac{r(D - 2nd) 2D}{d D_k(D - 2nd)} = A \ln \frac{2rD}{D_k d} \quad (14)$$

Как видно, эта высота на участке логарифмической зависимости линии тока не зависит от номера линии тока и постоянна для всех линий тока.

До сих пор рассматривали случаи, когда сферические частицы дисперсной фазы распределены равномерно в резервуаре и в капилляре. Теперь решим задачу для случайного распределения расстояний между частицами. Примем, что случайное поле точек, распределенных на прямой, выражается степенной функцией распределения по расстояниям

$$F(d) = 1 - e^{-d/d_{av}}, \quad (15)$$

где d — расстояние между точками (частицами), d_{av} — среднее расстояние.

Таким же соотношением будет описываться распределение по межчастичным расстояниям. Функция плотности распределения имеет вид

$$f(d) = \frac{1}{d_{av}} e^{-d/d_{av}} \quad (16)$$

Столкновение частиц, лежащих на одной горизонтальной линии

Для резервуара величина d_{av} определяется из соотношения (1). Подставляя его в формулу (15), получаем

$$F(d) = 1 - \exp\left(-\frac{d\sqrt[3]{\Phi}}{1.773r}\right) \quad (17)$$

Чтобы найти количество претерпевших столкновение частиц в резервуаре, нужно общее количество частиц умножить на суммарную долю тех частиц, расстояние между которыми равно $2r$. Таким образом,

$$nF(2r) = n \left[1 - \exp\left(-\frac{2r\sqrt[3]{\Phi}}{1.773r}\right)\right] \quad (18)$$

Здесь $nF(2r)$ — число частиц, претерпевающих столкновение, n — общее число частиц, Φ — объемная доля частиц.

Учитывая, что $n = D/d_{av}$, а величина d_{av} связана с объемной долей соотношением (1), получаем

$$nF(2r) = \frac{D\sqrt[3]{\Phi}}{1.773r} \left[1 - \exp(-1.128\sqrt[3]{\Phi})\right] \quad (19)$$

На рис. 3 показаны зависимости числа столкновений от объемной доли частиц разного радиуса

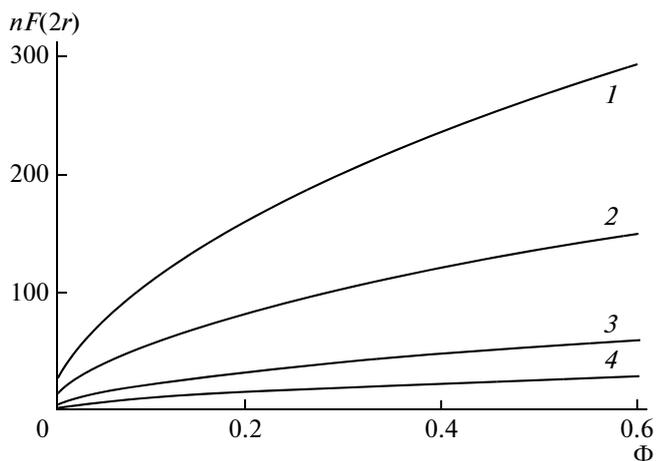


Рис. 3. Зависимости числа столкновений частиц на одной горизонтальной линии резервуара от объемной доли Φ при $D = 10$ мм. Радиус частиц 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3) и 0.10 мм (4).

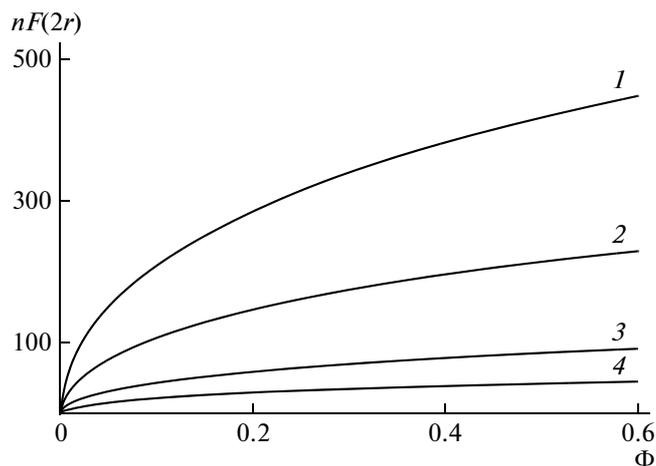


Рис. 4. Зависимости числа столкновений частиц на одной горизонтальной линии в плоскости сопряжения от объемной доли Φ при $D = 10$ мм и $D_k = 2$ мм. Радиус частиц 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3) и 0.10 мм (4).

(диаметр резервуара выбран равным 10). Следует заметить, что такая же ситуация наблюдается на высоте b , с которой начинается параболическая зависимость линии токов.

Представляет интерес определить число столкновений в точках сопряжения, в которых параболические зависимости линии токов переходят в логарифмические.

Число столкновений найдем из соотношения

$$nF(2r) = \frac{D}{d_{av}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2r^3\sqrt{\Phi}D}{2.923D_k r}\right) \right]$$

Переходя к объемной доле, окончательно имеем

$$nF(2r) = \frac{D^3\sqrt{\Phi}}{1.773r} \left[1 - \exp\left(-\frac{0.684D^3\sqrt{\Phi}}{D_k}\right) \right] \quad (20)$$

Зависимости $nF(2r)$ от объемной доли Φ при разном радиусе частиц приведены на рис. 4. Видно, что число столкновений закономерно увеличивается с ростом объемной доли и с уменьшением радиуса частиц при одной и той же объемной доле. Сравнивая данные рис. 3 и 4, находим, что на линии сопряжения число столкновений существенно выше, чем в той части резервуара, где параболическая зависимость только начинается.

Теперь определим число столкновений частиц в области входа в капилляр. Вычисления, аналогичные проделанным выше, дают выражение

$$nF(2r) = \frac{D^3\sqrt{\Phi}}{1.773r} \left[1 - \exp\left(-\frac{1.128D^3\sqrt{\Phi}}{D_k}\right) \right] \quad (21)$$

На рис. 5 показаны зависимости $nF(2r)$ от Φ при разном радиусе сферических частиц. Из рисунка следует, что число столкновений возрастает с увеличением объемной доли и особенно резко увеличивается с уменьшением радиуса частиц при

одной и той же объемной доле, что вполне естественно.

Столкновение частиц, лежащих в горизонтальной плоскости

Все полученные выше соотношения справедливы для случая столкновения сфер, лежащих на одной линии. Количество сфер, лежащих в плоскости, определяется соотношением

$$n = \frac{1}{d} \frac{1}{0.866d} = \frac{1.155}{d^2},$$

причем расчет ведется на единицу площади. Чтобы найти количество столкновений всех частиц, лежащих в плоскости, нужно в соответствующих

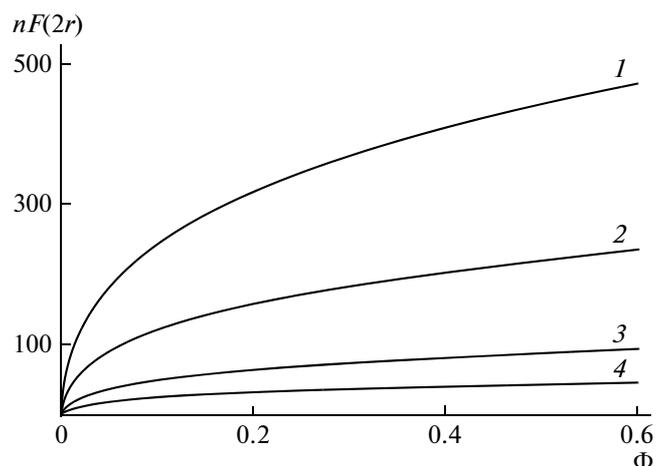


Рис. 5. Зависимости числа столкновений частиц на одной горизонтальной линии в плоскости входа в капилляр от объемной доли Φ . Радиус частиц 0.01 (1), 0.02 (2), 0.05 (3) и 0.10 мм (4).

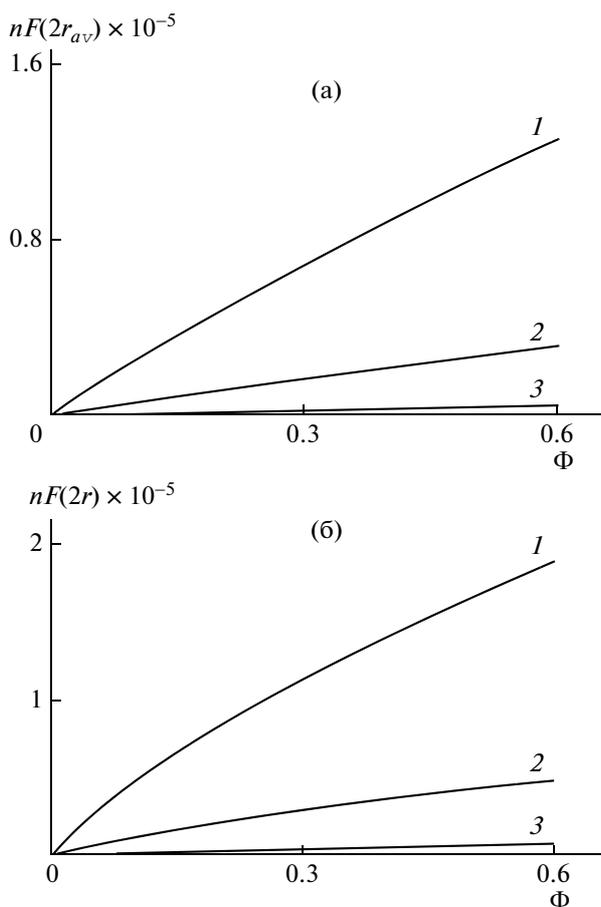


Рис. 6. Зависимости числа столкновений частиц на одной горизонтальной плоскости в резервуаре от объемной доли Φ (а) и на одной горизонтальной плоскости сопряжения от объемной доли Φ (б). Радиус частиц 0.01 (1), 0.02 (2) и 0.05 мм (3).

соотношениях (18), (20) ввести количество частиц, лежащих в плоскости. Соответствующие вычисления дают следующие результаты.

Число столкновений сферических частиц в резервуаре

$$nF(2r) = 0.288 \frac{D^{2/3} \sqrt{\Phi}}{r^2} \left[1 - \exp(-1.128 \sqrt{\Phi}) \right] \quad (22)$$

Число столкновений на плоскости сопряжения

$$nF(2r) = \frac{D \sqrt{\Phi}}{1.773r} \left[1 - \exp\left(-\frac{0.684 D \sqrt{\Phi}}{D_k}\right) \right] \quad (23)$$

Число столкновений на плоскости входа в капилляр

$$nF(2r) = 0.228 \frac{D^{2/3} \sqrt{\Phi}}{r^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{1.128 D \sqrt{\Phi}}{D_k}\right) \right] \quad (24)$$

Зависимости $nF(2r)$ от Φ для первых двух случаев, вычисленные согласно уравнениям (22) и (23),

представлены на рис. 6. Зависимость $nF(2r)$ от Φ для третьего случая, найденная с помощью уравнения (24), близка к зависимости $nF(2r)$ от Φ , вычисленной по уравнению (23).

Рассмотренные выше задачи относились к случаю частиц одинакового размера. Теперь проанализируем влияние распределения частиц по размерам на число столкновений. Примем функцию распределения сфер по радиусам в виде

$$q(r) = \alpha^2 r e^{-\alpha r}, \quad (25)$$

где $q(r)$ – доля частиц с радиусом r , $\alpha = 1/r_{av}$, где r_{av} – средневзвешенный радиус частиц.

Следуя использованной выше методике расчетов, получаем конечные выражения для числа столкновений в плоскости резервуара, в плоскости сопряжения и в области входа в капилляр соответственно.

$$nF(2r) = \frac{0.0347 D^{2/3} \sqrt{\Phi}}{r_{av}^2} \left[1 - \exp(-0.39 \sqrt{\Phi}) \right] \quad (26)$$

$$nF(2r) = \frac{0.0347 D^{2/3} \sqrt{\Phi}}{r_{av}} \left[1 - \exp\left(-\frac{0.237 \sqrt{\Phi} D}{D_k}\right) \right] \quad (27)$$

$$nF(2r) = \frac{0.0347 D^{2/3} \sqrt{\Phi}}{r_{av}^2} \left[1 - \exp\left(-0.391 \frac{D \sqrt{\Phi}}{D_k}\right) \right] \quad (28)$$

На рис. 7 показаны зависимости $nF(2r)$ для всех трех случаев. Видно, что при прочих равных условиях число столкновений на плоскости резервуара меньше, чем на плоскости сопряжения в резервуаре, а число столкновений на входе в капилляр максимальное.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментально измерение размеров частиц дисперсной фазы и расстояний между частицами проводили следующим образом. Сначала готовили смеси ПММА с ПС, содержащие разные массовые доли ПММА (от 15 до 40 мас. %). Для приготовления смесей гранулы ПММА и ПС в заданных пропорциях помещали в систему валков, предварительно нагретых до 180°C, и проводили вальцевание в течение 15 мин до получения однородной массы (ПММА и ПС являются несовместимыми полимерами, и об однородности смеси можно говорить лишь как о технологической). Полученную смесь помещали в вискозиметр, предварительно нагретый до 210°C. Вискозиметр представлял собой систему, состоящую из резервуара диаметром 9 мм, переходящего в капилляр под углом 180° диаметром 1 мм. Течение смеси осуществляли под воздействием пуансона. Текущую массу охлаждали в ледяной воде; при этом структура текущей смеси замораживалась. Затем образец, полученный в виде цилиндра, разрезали вдоль направления течения с последую-

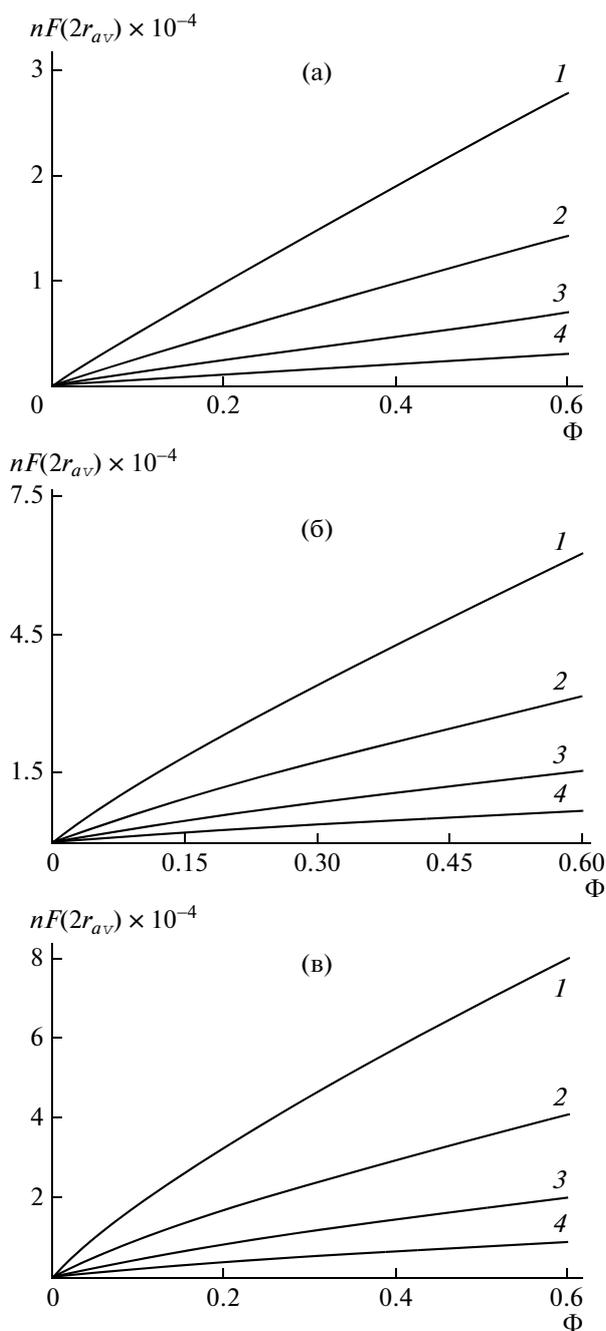


Рис. 7. Зависимости числа столкновений частиц в плоскости резервуара от объемной доли Φ при $D = 10$ мм (а); в плоскости сопряжения от объемной доли Φ при $D/D_k = 5$ (б); в плоскости входа в капилляр от объемной доли Φ при $D/D_k = 5$ (в). Радиус частиц 0.005 (1), 0.007 (2), 0.010 (3) и 0.015 мм (4).

щей тщательной шлифовкой поверхности. Далее использовали обычную методику съемки в электронном микроскопе на отражение, причем перед напылением серебром поверхность протравливали в течение 5 мин уксусной кислотой для усиления рельефа. Съемки и микрофотографиро-

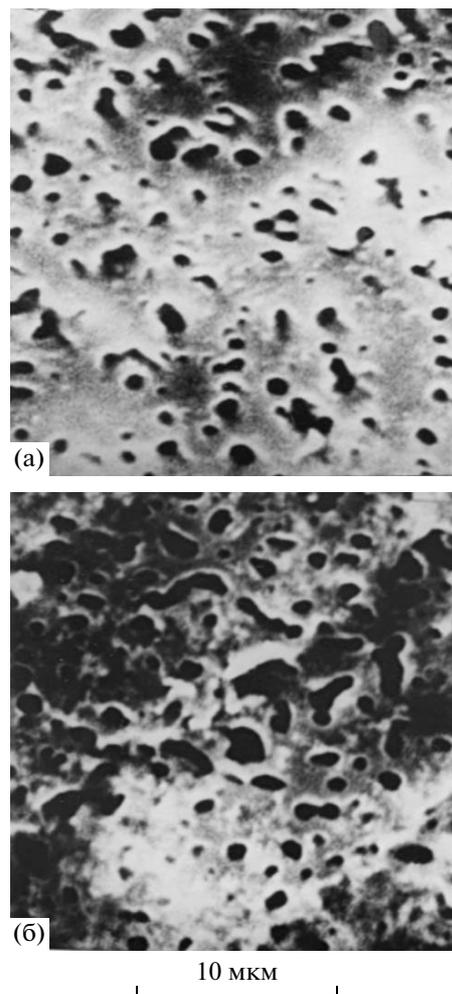


Рис. 8. Микрофотографии замороженных дисперсий, полученных в различных точках линий токов.

вание проводили на электронном микроскопе “Tesla” (Чехословакия).

Перед съемкой рассчитывали линии токов по уравнениям, описывающим параболическую и логарифмическую зависимости линий токов по расстоянию x от центра резервуара и капилляра по радиусу. В соответствующие уравнения для определения линий токов подставляли значения параметров системы ($D = 9$ мм, $D_k = 1$ мм), конкретно используемой для проведения экспериментов. Объемная доля ПММА была всегда меньше, чем для ПС, поэтому частицы ПММА представляли собой дисперсную фазу, а ПС – дисперсионную среду.

В экспериментах по микрофотографированию использовали смеси ПММА с ПС с массовой долей ПММА 0.15, 0.25, 0.35 и 0.40, что соответствует объемным долям ПММА 0.136, 0.229, 0.324 и 0.370.

Результаты эксперимента показаны в качестве примера на микрофотографиях (рис. 8), получен-

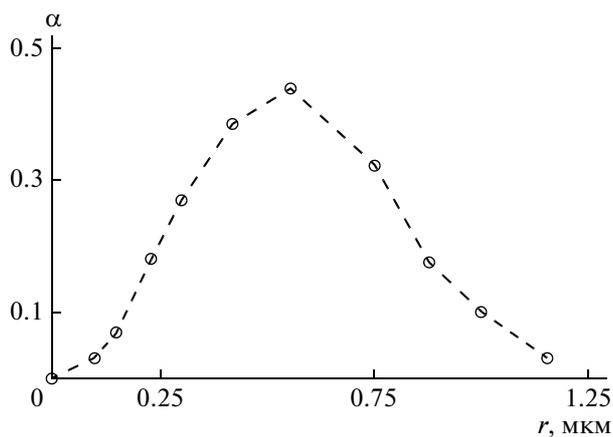


Рис. 9. Функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам для области, удаленной от входа в капилляр. Объемная доля частиц $\Phi = 0.324$.

ных в различных точках линий токов. При объемной доле ПММА 0.324 средний размер частиц дисперсной фазы составляет 1.2 мкм, а среднее расстояние между ними 1.55 мкм. Это справедливо для области, удаленной от входа в капилляр.

Для более детального анализа распределения частиц по размерам и по расстояниям между ними были проведены измерения для нескольких сотен частиц. Функция распределения для области, удаленной от входа в капилляр, представлена на рис. 9. Видно, что распределение является широким со средним размером частиц и расстоянием между ними, указанными выше.

Согласно выражению (1), расстояние между частицами связано с их радиусом и объемной долей. Подставляя в указанное соотношение средний радиус частиц 0.6 мкм и объемную долю

0.324, получаем, что среднее расстояние между частицами составляет 1.548 мкм, что согласуется с измеренным значением.

Из микрофотографий также следует, что в областях, близких ко входу в капилляр, расстояние между частицами уменьшается, а сами частицы укрупняются, что свидетельствует об их коалесценции. В областях, удаленных от входа в капилляр, коалесценция также имеет место; это связано с неоднородностью частиц по размерам, и более крупные частицы, размер которых составляет более 1.6 мкм, могут коалесцировать.

Анализ микрофотографий, полученных для эмульсий с меньшей объемной долей ПММА, показывает, что в эмульсиях среднее расстояние между частицами закономерно увеличивается, а сами частицы имеют несколько меньшие размеры. Таким образом, полученные соотношения подтверждаются экспериментально.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979.
2. Мирошников Ю.П., Гольдман А.М., Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. № 6. С. 1120.
3. Oosterlinck F., Vinckier I., Mours M., Laun H., Moldenaers P. // Rheol. Acta. 2005. V. 44. № 6. P. 631.
4. Chuai C.Z., Almadal K., Lyngaae-Jorgensen J. // Polymer. 2003. V. 44. № 2. P. 481.
5. Lee J., Han C. // Polymer. 2000. V. 41. № 7. P. 1799.
6. Leukel J., Weis C., Friedrich C., Gronski W. // Polymer. 1998. V. 39. № 25. P. 6665.
7. Huneault M.A., Shi Z.H., Utracki L.A. // Polym. Eng Sci. 1992. V. 32. № 24. P. 1834.
8. Huneault M.A., Shi Z.H., Utracki L.A. // Polym. Eng Sci. 1995. V. 35. № 1. P. 115.

УДК 541.64:537.5

ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

© 2010 г. А. А. Алиев*, О. А. Леднева**, А. А. Попов**

*Институт радиационных проблем НАН Азербайджана
AZ 1143 Баку, ул. Ф. Агаева, 9

**Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 01.12.2008 г.

Принята в печать 27.04.2009 г.

Исследовано электрическое старение смесей ПЭВП–ПП, получаемых из расплава, и смесей ПС–ПВХ, изготавливаемых из раствора, в области малых (0.1–10 мас. %) концентраций второго компонента. Обнаружено, что малая добавка ПЭ (1–2 мас. %) в ПП значительно интенсифицирует изменение электрических свойств и эрозию ПП. Для смеси ПС–ПВХ также наблюдается аномально быстрое разрушение ПС при введении малых (до 1 мас. %) добавок ПВХ.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе смесей полиолефинов обладают рядом достоинств, однако большинство таких материалов нуждается в значительном улучшении. Выбор смеси ПЭ–ПП обусловлен и ее практическим значением (применением в качестве изоляции в кабельной промышленности, компонентов промышленных изделий, пленочных материалов и т.д.). Важным аспектом смеси ПЭ–ПП является то, что она часто представляет собой сырье для вторичной переработки полимеров.

Одна из причин пробоя высоковольтной изоляции – развитие электрических разрядов в местах газовых включений внутри изоляции. Вторая важная причина пробоя состоит в возникновении и развитии в участках с резкой неоднородностью поля каналов частичного пробоя, т.е. дендридов или триинга, приводящих к постепенной потере массы (эрозии) материала, локальному уменьшению его толщины и, в конечном счете, к его полному пробую [1].

Для повышения срока службы полимерной высоковольтной изоляции требуется создать материал, обладающий монолитной структурой (с минимальным количеством газовых включений и неоднородностей), а также стойкостью к действию электрических разрядов.

Имеется много работ, посвященных исследованию смесей ПП–ПЭ с целью повышения ударной прочности ПП, снижения его температуры хрупкости и т.д., но практически отсутствуют све-

дения о смесях ПП–ПЭ и ПС–ПВХ, которые можно использовать для оценки электрической изоляции на основе этих материалов.

Предполагая, что механизм разрушения полимерных смесей под действием электрических разрядов будет зависеть от состава композиции смеси, исследовали электрическое старение пленок смесей ПП–ПЭ и ПС–ПВХ в области малых (до 0–10 мас. %) добавок одного из компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смеси ПП с ПЭ готовили из порошков неингибированных изотактических полимеров ПП ($M_w = 2.86 \times 10^5$, $M_n = 6.23 \times 10^4$, степень кристалличности $\chi = 64\%$) и ПЭ ($M_w = 4.15 \times 10^4$, $M_n = 2.71 \times 10^4$, $\chi = 49\%$) на шаровой мельнице в течение 60 мин с последующим пропусканием через микроэкструдер с тремя температурными зонами: 140, 160, 190°C. Изотропные пленки получали прессованием экструдата в течение 30 мин при 200°C и давлении 200 атм на подложке из полиимидной пленки. Толщина пленок 100–120 мкм. Пленки закаляли в воде при комнатной температуре сразу же после прессования. Перед испытанием пленки выдерживали не менее одной недели.

В качестве объектов исследования также были использованы ПС марки ПСМ-115 (ГОСТ 20282-86) с $M_n = 3 \times 10^5$ и ПВХ марки ПВХ-6602 (ГОСТ 14039-78) с $M_n = 5.4 \times 10^4$.

Для изготовления смесей ПС–ПВХ исходные материалы в требуемом соотношении растворяли в смеси из 60% бензола и 40% ацетона при 60°C.

E-mail: ablasan@rambler.ru (Алиев Абласан Амирастан оглы).

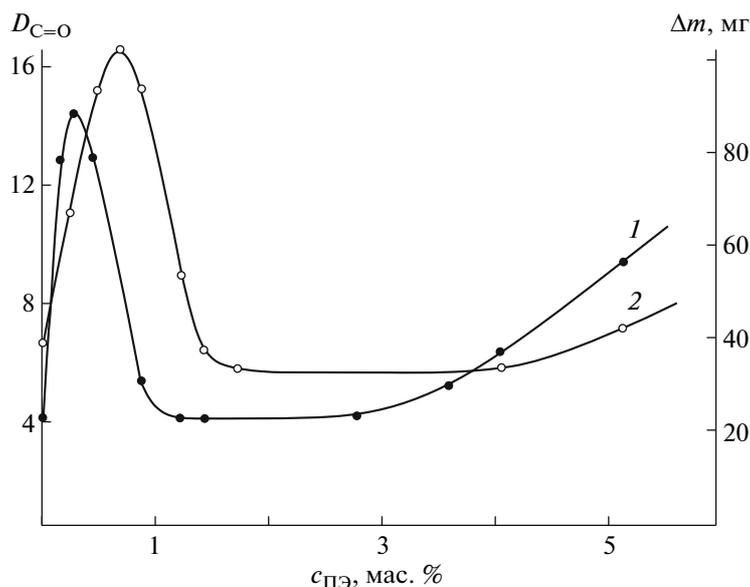


Рис. 1. Зависимости потери массы (1) и окисления (2) смеси ПП–ПЭ после 20 ч воздействия электрических разрядов в воздухе от концентрации ПЭ в смеси.

Затем раствор охлаждали, выпаривали в палочках на целлофановой основе при комнатной температуре в течение 20 ч. После этого палочка погружали в воду, и целлофановая основа отделялась.

Воздействие электрических разрядов осуществляли в несимметричной испытательной ячейке, состоящей из плоского металлического заземленного электрода, на который помещали испытуемый образец полимерной пленки, воздушного зазора длиной 1.5 мм и стеклянной пластины той же толщины. Высокое электрическое напряжение $U = 9$ кВ промышленной частоты прикладывали к металлизированному покрытию на внешней поверхности стеклянной пластины.

Взвешивание образцов до и после воздействия разрядов проводили на весах ВЛР-200 Г с точностью до 0.05 мг. Окисление прослеживали по полосе поглощения карбонильных (C=O) групп при 1720 см^{-1} с помощью ИК-спектрофотометра "Specord JR-75". Поскольку под действием электрических разрядов происходит разрушение поверхностного слоя образца, сильно возрастает рассеяние образцом ИК-излучения, что приводит к значительному росту фонового поглощения по всему ИК-спектру. Мы использовали метод базовой линии, т.е. в качестве характеристики интенсивности полосы ИК-поглощения (оптической плотности) брали не $\lg 100/I$, где I – пропускание в пике полосы, а $\lg I_{\phi}/I$, где I_{ϕ} – пропускание в фоне полосы, отсчитываемое от прямой линии, проведенной между двумя крайними участками спектра, в которых нет заметных полос поглощения. Такой подход позволяет избежать

погрешности, обусловленной общим ростом фона.

Электрическую прочность $E_{\text{пр}}$ определяли на промышленной частоте как среднеарифметическое значение из результатов 10 независимых измерений отношения $U_{\text{пр}}/h$, где $U_{\text{пр}}$ – пробивное напряжение, повышаемое со скоростью 2 кВ/с, h – средняя толщина вокруг места пробоя. Для пробоя использовали латунные электроды с закругленными краями: верхний – диаметром 6 мм и нижний – диаметром 3.5 мм. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и емкость пленок измеряли с помощью моста Р-589 на частоте 1 кГц.

Максимальная погрешность результатов согласно работам [2, 3] составляла для $\text{tg}\delta \sim 7\%$, для $\epsilon \sim 3\%$, для $U_{\text{пр}}$ до 10%, для толщины 2%, в измерении $\lg I_{\phi}/I = 6\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства смесей на основе ПЭ и ПП отличаются от свойств исходных полимеров. Эти полимеры не совместимы между собой. ПЭ кристаллизуется в более стабильную орторомбическую решетку, тогда как ПП в моноклинную форму. Однако оба компонента оказывают обоюдное влияние на процесс кристаллизации и формирование надмолекулярной структуры [4].

На рис. 1 приведена потеря массы (кривая 1) и окисление (кривая 2) смеси ПП–ПЭ после 20 ч действия электрических разрядов на воздухе в зависимости от концентрации ПЭ в смеси. Видно, что в интервале концентраций ПЭ 0.5–1.0 мас. %

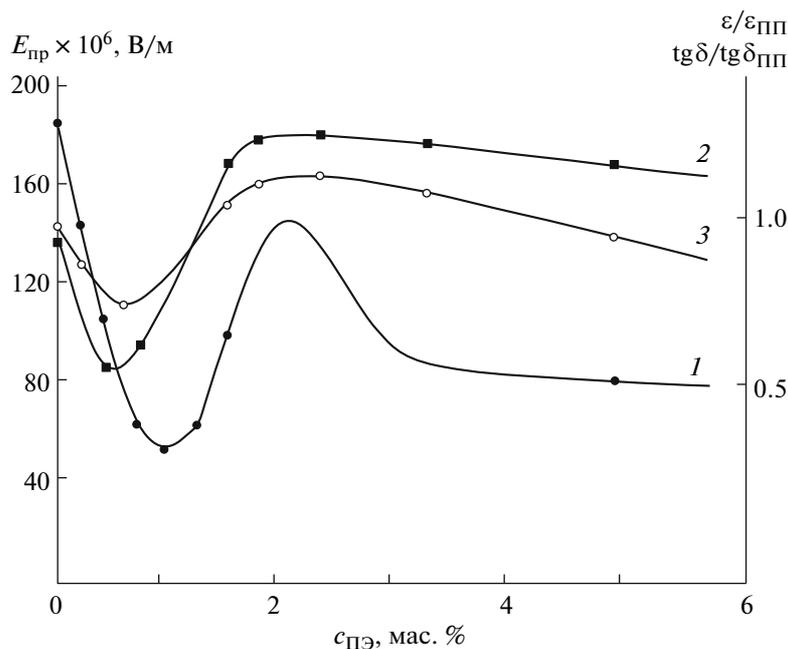


Рис. 2. Зависимости электрической прочности $E_{пр}$ (1) смеси ПП–ПЭ, тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ (2) и относительной диэлектрической проницаемости ϵ (3) (после 20 ч воздействия электрических разрядов в воздухе) от концентраций ПЭ в смеси.

наблюдается anomalно большая потеря массы и окисление образца. В то же время в этом же интервале концентраций ПЭ происходит anomalно резкое снижение электрической прочности (рис. 2, кривая 1).

Известно, что ПП менее устойчив к воздействию электрических разрядов, чем ПЭ, что объясняется наличием третичных атомов углерода в макромолекулах ПП. Действительно, за 20 ч электрического старения в исследованных условиях у индивидуального ПП убыль массы составила около 20 мг, а у индивидуального ПЭ – лишь 8 мг, что составляет 8 и 3.2% от массы исходного образца соответственно. Казалось бы, введение ПЭ в ПП должно было повысить его стойкость к действию электрических разрядов, однако в области малых добавок ПЭ в ПП этого не наблюдается. Экстремальный характер потери массы и окисления в области 0.5–1.0 мас. % ПЭ может быть объяснен с помощью представления о межфазном слое [5].

Согласно работам [6, 7], экстремальный характер изменения свойств полимерных смесей в области очень малых добавок одного из компонентов (модификатора) объясняется расслоением полимерного раствора при определенном содержании модификатора, его выделением в дисперсную фазу и образованием межфазного слоя со специфическими свойствами. При этом модификатор может создавать некоторый армирующий каркас или заполнять структурные дефекты по-

лимерной матрицы, т.е. обеспечивать ее более мелкую и однородную структуру или же, наоборот, разрыхлять структуру матрицы и повысить ее дефектность.

Резкое увеличение потери массы и окисления под действием разрядов при введении в ПП 0.5–1.0 мас. % ПЭ, а также резкое уменьшение электрической прочности (рис. 2, кривая 1) свидетельствуют о том, что образующийся в ПП межфазный слой обладает большей неплотностью упаковки макромолекул, чем сам ПП. Малое межмолекулярное взаимодействие несовместимых полимеров приводит к снижению плотности энергии когезии системы, что эквивалентно появлению избыточного свободного объема в межфазном слое. На это указывают зависимости $\epsilon/\epsilon_{ПП}$ и $tg\delta/tg\delta_{ПП}$ смесей ПП–ПЭ, измеренных при комнатной температуре для этой концентрации ПЭ (рис. 2). Здесь ϵ и $tg\delta$ – характеристики смесей ПП–ПЭ, состаренных под действием электрических разрядов при $U = 9$ кВ, в течение 20 ч, а $\epsilon_{ПП}$ и $tg\delta_{ПП}$ – соответствующие значения для исходных, не подвергнутых действию электрических разрядов смесей ПП–ПЭ. При концентрации ПЭ 0.5–1.0 мас. % наблюдается резкое уменьшение $tg\delta/tg\delta_{ПП}$ (кривая 2) и $\epsilon/\epsilon_{ПП}$ (кривая 3), после чего с дальнейшим повышением концентрации ПЭ данные величины возрастают и становятся соизмеримыми с характеристиками индивидуального образца ПП.

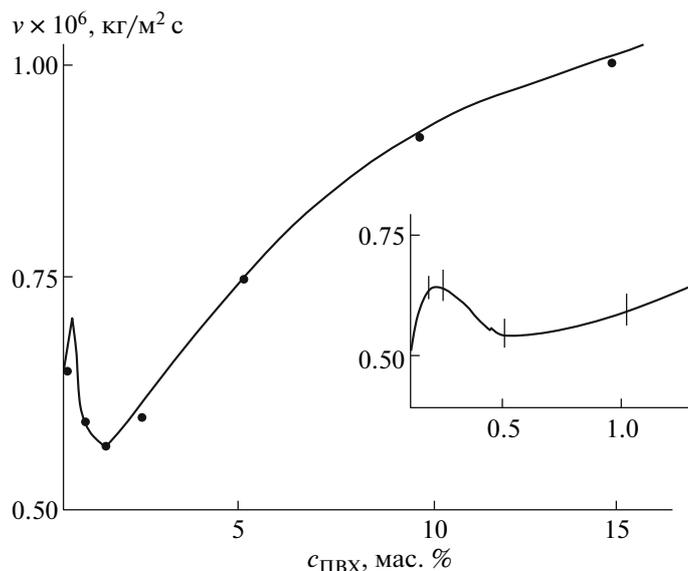


Рис. 3. Зависимости скорости потери массы смеси ПС–ПВХ после 20 ч воздействия электрических разрядов в воздухе от концентрации ПВХ. На вставке показан увеличенный фрагмент кривой.

Увеличение неплотности упаковки макромолекул в фазовом слое приводит к большей доступности межфазной поверхности для действия электронно-ионной бомбардировки и кислородсодержащих газообразных продуктов разряда, что ускоряет процесс эрозии, т.е. потерю массы. Кроме того, в силу облегчения диффузии газообразных кислородсодержащих продуктов разряда (в первую очередь озона) вглубь полимера интенсифицируется окисление макромолекул ПП [8].

Фазовое расслоение, сопровождающееся увеличением неплотности упаковки полимерных цепей, облегчает пробой полимера, и кратковременная электрическая прочность полимера резко снижается. В момент фазового расслоения образуется большое количество частиц модификатора малого размера, и величина межфазного слоя максимальна. С повышением содержания модификатора размер частиц растет, их концентрация снижается, межфазный слой уменьшается [9, 10]. Действительно, в исследованном случае при концентрации ПЭ > 1 мас. % наблюдается резкое снижение окисления и потери массы ПП (рис. 1), а также увеличение электрической прочности (рис. 2).

Можно полагать, что в момент расслоения композиции ПП–ПЭ при концентрации ПЭ 0.5–1.0 мас. % частицы ПЭ разрушают надмолекулярную структуру ПП, способствуя образованию межфазного слоя с неплотной упаковкой макромолекул. Это приводит к резкому снижению электрической прочности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, а также к значительному росту потери массы и окисления

под действием электрических разрядов в воздухе [11].

Для смеси ПС–ПВХ резкий максимум скорости окисления наблюдается как при введении 0.05–0.50 мас. % ПВХ в ПС, что вызывает резкое разрушение полимерной матрицы, т.е. способствует формированию разрыхленного межфазного слоя (рис. 3).

Рассмотрим возможные причины экстремального изменения электрической стойкости. Можно предположить, что основную роль в процессах формирования структуры смеси в момент фазового расслоения играет различие в коэффициентах поверхностного натяжения у компонентов: у ПЭ ($\gamma = 33.6$ мН/м) больше, чем у ПП ($\gamma = 29.6$ мН/м). Поэтому ПЭ в ПП образует устойчивые сферические частицы и препятствует росту структурных элементов ПП, усиливая дефектность смеси. Увеличение дефектности смеси приводит к диффузии кислорода и газообразных продуктов разряда вглубь полимера, т.е. интенсифицирует электрическое старение. При добавке ПП в ПЭ макромолекулы ПП заполняют свободные участки между структурными элементами матрицы и сплошность смеси, следовательно, стойкость к электрическому старению повышается.

Коэффициент поверхностного натяжения γ ПС мало отличается от γ ПВХ (41 и 41.5 мН/м соответственно). Кроме того, образующиеся при разрушении ПВХ атомы хлора представляют собой сильный деструктурирующий агент, что вносит дополнительный вклад в разрушение ПС. Введение малых добавок ПВХ ускоряет электрическое старение ПС, что можно объяснить образованием более рыхлых граничных слоев.

Проведенные эксперименты подтверждают высказанное ранее предположение о том, что для всех смесей полимеров в двух-, трех- и многокомпонентных системах, совместимых или несовместимых, существует доля модификатора (от 0–10 мас. %), при наличии которой в полимерных системах будет происходить резкое изменение структуры и электрофизических свойств [5, 12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Койков С.Н., Цикин А.Н.* Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968.
2. *Гмурман В.Е.* Введение в теорию вероятностей и математическую статистику. М.: Высшая школа, 1963.
3. *Зайдель А.И.* Элементарные оценки ошибок измерений. М.: Наука, 1968.
4. *Попов А.А., Руссак А.В., Гладиллин М.П., Заиков Г.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1083.
5. *Алиев А.А.* // Bilqi. 2004. № 3. С. 9.
6. *Липатов Ю.С.* Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова Думка, 1984.
7. *Кулезнев В.И.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
8. *Карпова С.Г., Попов А.А., Заиков Г.Е., Барабаш К., Меско М.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2585.
9. *Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Чорная В.Н., Менжерес Г.Я.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 313.
10. *Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Яровая Н.В., Нестеров А.Е.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 401.
11. *Алиев А.А., Горбунов А.М., Малин В.П.* // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по старению и стабилизации полимеров. Душанбе, 1989. С. 109.
12. *Алиев А.А.* // Bilqi. 2005. № 2. С. 15.

УДК 541.64:539(2+3)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД–КРАСИТЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА¹

© 2010 г. А. В. Волков*, А. А. Тунян**, М. А. Москвина*, А. Л. Волинский*,
А. И. Дементьев**, Н. Г. Ярышев**, Н. Ф. Бакеев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

**Московский педагогический государственный университет

119882 Москва, Несвижский пер., 3

Поступила в редакцию 18.03.2009 г.

Принята в печать 12.08.2009 г.

Методом спектроскопии в видимой области исследованы процессы залечивания и миграции молекул красителя в пористых наноструктурированных системах аморфный полимер–краситель, полученных методом крейзинга. Глубина этих процессов определяется температурой в некотором интервале выше T_c полимера в блоке. Оба процесса протекают параллельно и независимо друг от друга. После удаления ААС из композиции и усадки образца при комнатной температуре фибриллярная структура крейзов сохраняется; ее можно зарегистрировать по уровню рассеяния света в области 400–600 нм. Основной вклад в механизм залечивания фибриллизованного материала крейзов вносит рептакционная подвижность макромолекул, что подтверждается степенной зависимостью с показателем степени 1/4 уровня рассеяния образца от времени его обработки, а также энергией активации этого процесса, равной ~400 кДж/моль. На кинетических кривых зависимости интенсивности полос поглощения мономерной формы красителя от времени отжига с показателем степени 1/2 обнаружены два прямолинейных участка. Это обусловлено миграцией молекул красителя в мономерной форме из адсорбированного состояния на поверхности фибриллизованного материала крейзов сначала в объем фибрилл, а затем и в объем областей блочного полимера. Все обнаруженные эффекты связаны с уникальной структурой полимерного материала, полученного методом крейзинга (чередование областей, содержащих фибриллизованный материал, и областей блочного полимера, расположенных относительно друг друга с высокой плотностью).

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения оптически прозрачных композиций с низким уровнем рассеяния оптического излучения, содержащих молекулы красителя (в том числе люминофоры), исследование структуры, свойств и механизма их образования представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в прикладном аспекте. Это обусловлено перспективностью использования таких систем в практике (лазерно-активные среды [1], электролюминесцентные устройства [2], оптические системы записи и хра-

нения информации, например голографические регистрирующие среды [3] и т.д.).

Метод крейзинга полимеров в ААС позволяет достаточно легко получать широкий набор полимерных композиций с самыми различными соединениями (красителями в частности), в том числе термодинамически несовместимыми с полимерной матрицей [4–7]. Метод модификации полимеров с использованием крейзинга основан на их фундаментальном свойстве – способности к образованию нанопористой структуры с размером пор и фибрилл ~5–15 нм в процессе пластического деформирования (крейзинга) полимерного материала (пленки, волокна) в ААС. Введение красителя в полимерную матрицу осуществляется либо путем вытяжки полимера в ААС, содержащей низкомолекулярный органический компонент, либо путем его деформации в жидкой среде, не содержащей такого компонента, с последующим перенесением в раствор красителя в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00411-а), гранта государственной поддержки Ведущих школ (НШ 4897.2006.3) и Госконтракта № 02.523.11. 3009.

E-mail: Volkov203@yandex.ru (Волков Александр Васильевич).

подходящем растворителе. В обоих случаях раствор красителя заполняет возникающую при деформации полимера пористую структуру.

Один из вариантов иммобилизации молекул вводимого компонента в композициях, полученных методом крейзинга, связан с их термообработкой выше температуры стеклования T_g . При отжиге композиций на основе аморфных полимеров в свободном состоянии выше T_g идет процесс усадки полимерной матрицы, сопровождающийся так называемым залечиванием нанопор с образованием оптически прозрачных равномерно окрашенных пленок, что представляет интерес в практическом плане [7]. Феномен залечивания занимает важное место в науке о полимерах как в связи с прогнозированием долговременной прочности полимерных материалов, так и с решением ряда важных вопросов физики полимеров [8–11], в частности с исследованием механизма диффузии (подвижности) макромолекул в тонких поверхностных слоях и наноразмерных объектах, к которым с полным правом можно отнести фибриллизированный материал крейзов, возникающих при деформации полимеров в ААС.

Образование оптически прозрачных однородно окрашенных композиций на основе аморфных полимеров, содержащих молекулы красителя, тесно связано с протеканием в полимерной среде двух процессов – залечивания нанопористой структуры крейзов и миграции (диффузии) молекул красителя в матрице полимера. Целью настоящей работы является изучение особенностей протекания указанных процессов в композициях аморфный полимер–органический краситель (на примере системы ПВХ–родамин 6Ж (Р6Ж)), полученных методом крейзинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленные пленки аморфного ПВХ (получены вальцеванием, толщина 180 мкм, степень кристалличности ~5%, $M_w \sim 5 \times 10^4$, T_g 71.5°C). В качестве флуоресцирующего красителя использовали Р6Ж, этиловый эфир диэтиламино-*o*-карбоксифенилксантенил хлорид (фирма “Sigma”), содержание которого в образцах находили спектральным методом по полосе поглощения в видимой области мономерной формы красителя ~525 нм [12, 13]. Коэффициент экстинкции полосы ~525 нм, определенный из спектров поглощения водных растворов Р6Ж, составляет 9×10^4 (моль см)⁻¹ л. В тех случаях, когда концентрация красителя в образце превышала уровень, необходимый для корректной записи полосы ~525 нм, содержание Р6Ж в полимерной матрице оценивали с учетом коэффициента экстинкции полосы 348 нм, равного 7.5×10^3 (моль см)⁻¹ л.

Композиции полимер–краситель получали путем деформации полимерного образца (степень вытяжки 15%) в изопропиловом спирте (ААС) с последующим его перенесением в изометрических условиях в водный раствор красителя (время выдержки в растворе 30 мин). Обработка полимера, подвергнутого крейзингу, в таком растворе приводила к сорбции молекул красителя из водной среды в нанопористой структуре полимерной матрицы. После удаления образцов из растягивающего устройства их сушили при комнатной температуре сначала на воздухе, а затем в вакууме. Длительность отжига композиций при каждой температуре (при 60 и 85°C – в течение ~30 ч, при 100 и 120°C – в течение 500 и 150 мин) соответствовала выходу регистрируемых параметров (интенсивности полосы поглощения красителя и уровня рассеяния образца) на стационарный уровень.

Состояние молекул красителя в матрице полимера (характер агрегации, контроль за диффузией при термообработке и распределением молекул красителя в образце) анализировали методом спектроскопии в УФ-видимой (UV-VIS) области (спектрофотометр “Ultrospec 110 pro Amergham”). Для построения кинетических кривых зависимости оптической плотности D полосы поглощения мономерной формы Р6Ж от времени температурной обработки образца за величину D принимали разницу между оптической плотностью полосы мономеров (в максимуме) и агрегатов молекул красителя при 525 нм.

Основной метод, который использовали при контроле за процессом залечивания полимерной матрицы, базировался на анализе уровня рассеяния композиций при регистрации UV-VIS-спектров. Интенсивность рассеяния определяли в единицах оптической плотности D_s при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения красителя на уровне базовой линии указанной полосы. Спектры записывали по однолучевой схеме. Сначала регистрировали спектр пустой кюветы, который заносился в память приборного компьютера, затем спектр образца в кювете. Результирующий спектр представлял собой разницу этих спектров. Данные, полученные методом UV-VIS-спектроскопии, дополняли результатами ДСК (T_g находили при скорости сканирования 10 град/мин на ДСК-анализаторе “Mettler TA 4000”). Оптико-микроскопические снимки композиций получали с использованием микроскопа МЕТАМ РВ-21 (фирма ЛОМО). Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе “Hitachi-S520”. Образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли золотом.

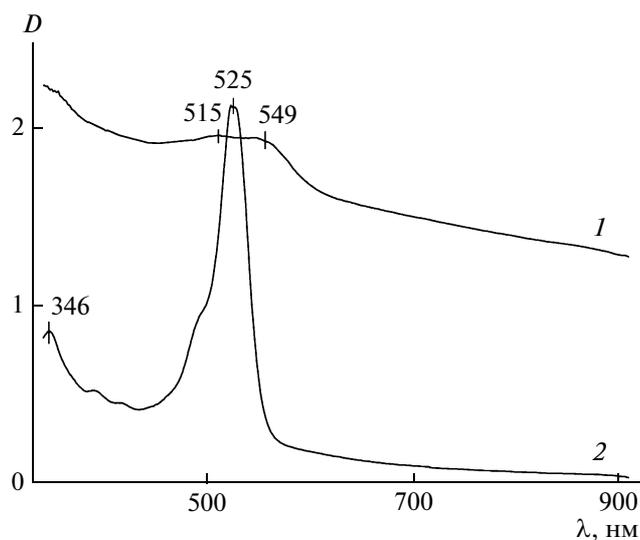


Рис. 1. Спектры поглощения композиции ПВХ–Р6Ж до (1) и после термообработки при 110°C (2). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

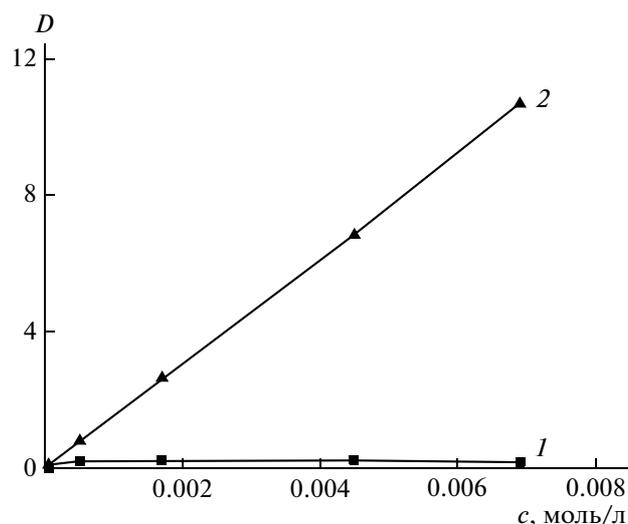


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы поглощения Р6Ж ~525 нм от его содержания в композиции на основе ПВХ до (1) и после ее термообработки при 110°C (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены соответственно UV-VIS-спектры композиции ПВХ–Р6Ж и зависимость оптической плотности полос поглощения красителя от его содержания в матрице полимера до и после отжига образца выше T_c (температурный диапазон стеклования ПВХ после его деформации в ААС на 15% и последующей сушки при комнатной температуре в свободном состоянии составляет ~64–80°C с точкой перегиба на кривой ДСК 71.5°C). Обращают на себя внимание следующие особенности поведения спектральных характеристик. Термообработка приводит к резкому увеличению интенсивности полосы поглощения красителя и к сильному снижению уровня рассеяния полимерной композиции. Коэффициент, определяющий отношение интенсивности полосы поглощения красителя после отжига к интенсивности соответствующей полосы до проведения указанной процедуры линейно возрастает с повышением содержания Р6Ж в полимерной матрице и при концентрации красителя $\sim 7 \times 10^{-3}$ моль/л становится равным ~50 (рис. 2). Выдержка исходной (не прошедшей стадию крейзинга) полимерной пленки в водных растворах Р6Ж, используемых для получения композиций методом крейзинга, не приводит к появлению соответствующих полос поглощения красителя в спектре образца, т.е. введение молекул Р6Ж в матрицу ПВХ методом набухания из водного раствора не представляется возможным.

Вид полосы поглощения, ее контур и положение, позволяют сделать вывод о состоянии молекул красителя (мономер, димер, агрегат) в матри-

це полимера. Характер агрегации молекул красителей (в частности Р6Ж) в различных жидких средах с применением именно спектральных методов исследован достаточно подробно [12, 13]. Одна из причин повышенного интереса к данной теме обусловлена резким изменением люминесцентных характеристик красителей в зависимости от степени агрегации его молекул. До отжига молекулы красителя в крейзах полимерной матрицы при не очень низких концентрациях присутствуют в основном в виде агрегатов. На это указывают как наличие двух полос поглощения 549 (основная наиболее интенсивная полоса) и 515 нм в спектре красителя [14], так и их сдвиг соответственно в длинноволновую и коротковолновую области по отношению к мономерной форме красителя (полоса 525 нм), которая, как следует из рис. 1, образуется в результате термообработки [12, 13]. Молекулы Р6Ж склонны к формированию ассоциатов (димеров, в частности) вследствие образования водородных связей между амино- и карбоксильными группами, которые присутствуют в структуре красителя [12]. После термообработки в спектре композиции ПВХ–краситель наблюдается только полоса поглощения мономеров Р6Ж ~ 525 нм с характерным для этой формы коротковолновым плечом.

Изменения в спектрах Р6Ж при отжиге композиций можно объяснить, приняв во внимание морфологию полимерной матрицы крейзованного образца, деформированного в ААС, а именно наличие чередующихся областей с нанопористой структурой и участков блочного полимера. Размер таких областей (в зависимости от типа поли-

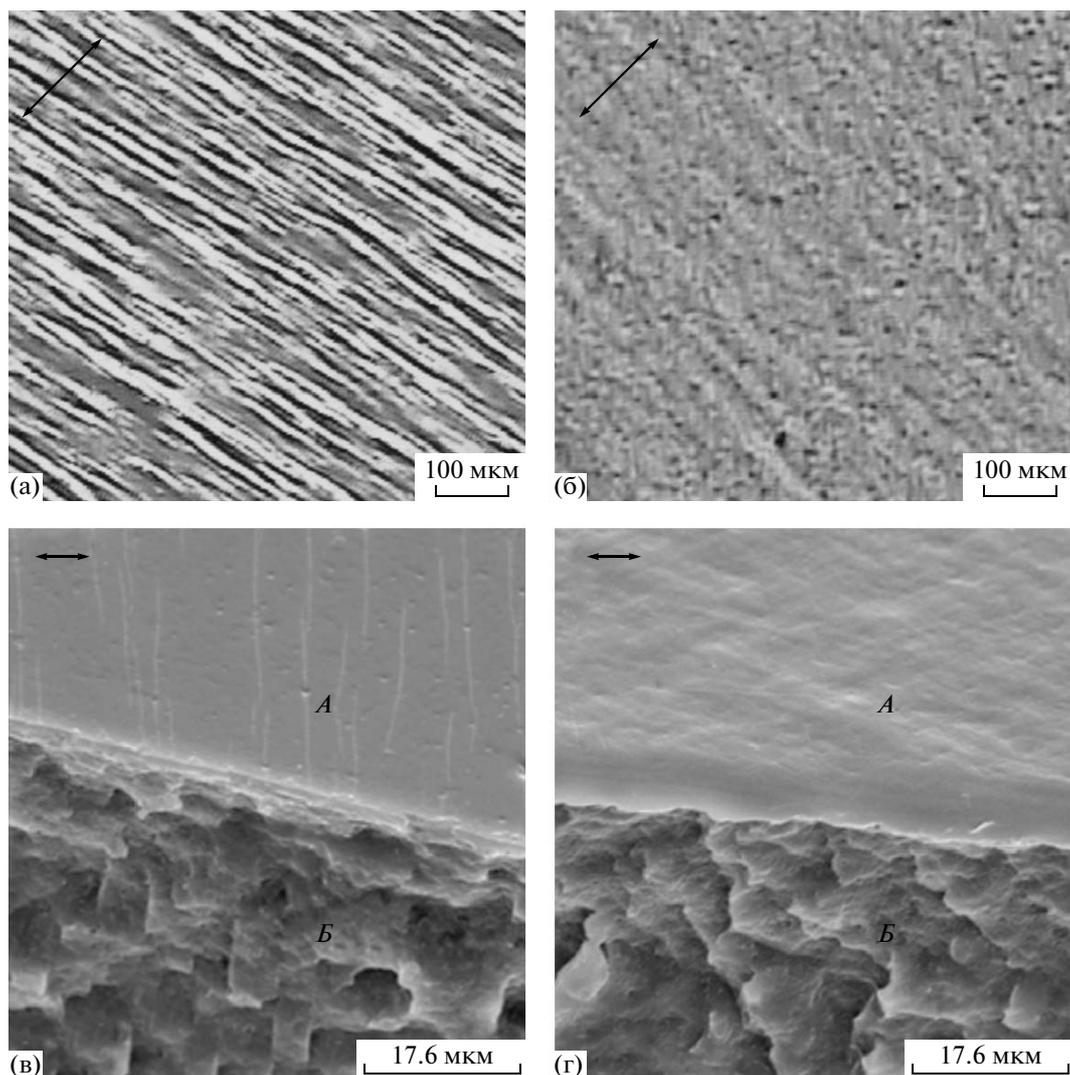


Рис. 3. Оптико-микроскопические (а, б) и электронно-микроскопические (в, г) снимки образца ПВХ–Р6Ж до (а, в) и после его термообработки при 110°С (б, г). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л. Стрелкой показано направление вытяжки. А – внешняя поверхность, Б – поверхность скола.

мерной матрицы и условий деформирования при наличии жидкой среды в nanopористой структуре) находится в пределах от ~ 1 до ~ 200 мкм. Для ПВХ, деформированного на 15%, эта величина составляет ~ 10 – 15 мкм [4–6]. После удаления жидкости из объема образца (при комнатной температуре в свободном состоянии) и его усадки (степень деформации и усадки для ПВХ соответственно 15 и ~ 80 – 90%) ширина крейзов резко снижается до нескольких десятых микрона. Размер блочной части равен ~ 5 – 15 мкм (рис. 3в). Линейная плотность крейзов обычно составляет величину от нескольких единиц до нескольких сотен единиц на 1 мм (для ПВХ, деформированного на 15%, данный параметр лежит в пределах ~ 100). Крейзы содержат полимерный материал с коллоидной степенью дисперсности в виде фибрилл –

агрегатов ориентированных макромолекул, соединяющих их стенки. Фибриллы можно рассматривать в качестве асимметричных коллоидных частиц с закрепленными на противоположных стенках крейза концами. Диаметр фибрилл и пустот между ними составляет соответственно ~ 5 – 10 и 5 – 15 нм [4–6].

Межфибрилярное пространство и является той пористой средой, которая заполняется молекулами второго компонента при образовании композиции. Иными словами, в образце, деформированном в ААС, после перенесения его в водный раствор красителя молекулы вводимого соединения (Р6Ж) находятся в адсорбированном состоянии на поверхности высокодисперсного фибриллизованного материала крейзов. В процессе сушки при комнатной температуре водная

среда покидает образец. При этом под действием капиллярных, поверхностных и энтропийных сил протекает процесс его усадки, сопровождающийся сворачиванием фибрилл, однако молекулы красителя остаются на поверхности фибрилл в адсорбированном состоянии. Термообработка композиции выше T_c (после снятия нагрузки и удаления жидкой среды) сопровождается переносом молекул красителя с поверхности фибрилл в те области полимерной матрицы, которые не содержат Р6Ж (участки блочного полимера и объем фибрилл). В результате такой миграции молекул красителя достигается эффект разбавления, и локальная концентрация Р6Ж во всех точках образца становится приблизительно одинаковой.

Следует отметить, что диссоциация агрегатов, прежде всего димеров, молекул красителей на мономеры в различных жидкостях (вода, спирты) при разбавлении, т.е. при снижении их концентрации в жидкой среде, — хорошо известный факт [12]. Данные о протекании этого процесса, как и в нашем случае, были получены с использованием спектральных методов. Исследование растворов красителей показало, что снижение концентрации красителя в жидкой среде на два порядка (в соответствующем диапазоне концентраций) приводит к переходу ассоциатов в мономерную форму. При разбавлении в условиях термообработки композиции агрегаты Р6Ж в матрице полимера, как и в жидких средах, диссоциируют на мономеры, и сформированная таким образом композиция представляет собой уже твердый раствор мономерной формы красителя в полимерной матрице с достаточно равномерным распределением его по объему образца.

Оптико-микроскопические снимки подтверждают предлагаемую точку зрения на механизм миграции молекул красителя в матрице полимера (рис. 3). Как видно на рис. 3, после термообработки образца выше T_c его морфология резко меняется: черные полосы, принадлежащие окрашенным крейзам (в оригинале цвет полос красный), исчезают и формируется равномерно окрашенная композиция с достаточно однородным распределением молекул красителя. Следует отметить, что ширина крейзов, получаемая из данных оптической микроскопии, как минимум на порядок превышает их истинную величину, которая определяется по результатам электронно-микроскопических исследований, из-за дифракции излучения на неоднородностях структуры крейзованных образцов (рис. 3).

Не тривиальным фактом является постоянство интенсивности полосы поглощения Р6Ж в очень широком диапазоне концентраций ($\sim 5 \times 10^{-4}$ – 7×10^{-3} моль/л) для образцов, не прошедших стадию термообработки. До отжига компози-

ции молекулы красителя локализованы в структуре крейзов в виде агрегатов в адсорбированном состоянии на поверхности фибрилл, т.е. распределены в матрице полимера крайне неравномерно. В этом и заключается причина очень низкого значения интенсивности полосы поглощения красителя и ее постоянства в широком интервале концентраций Р6Ж в неотожженных образцах. [15]. Резкое увеличение интенсивности полосы поглощения красителя в результате отжига композиции как раз и обусловлено более равномерным распределением молекул Р6Ж в матрице полимера в процессе термообработки образца, поскольку формирующаяся при отжиге композиция начинает подчиняться закону Бугера–Ламберта–Бера. Изменение степени агрегации молекул красителя (переход агрегатов Р6Ж в мономерную форму) при отжиге не может сильно повлиять на интенсивность полосы поглощения красителя, поскольку коэффициент экстинкции мономерной формы обычно лишь не более чем в 2 раза превышает соответствующую величину для ассоциатов [12]. Важно отметить, что рост интенсивности полос поглощения и люминесценции [16] при отжиге композиции приводит к изменению цвета образцов от малинового до ярко оранжевого. Такой термохромный эффект может представлять интерес с точки зрения его практического использования в системах записи и хранения информации и термодатчиках.

Изменение уровня рассеяния при термообработке композиций обусловлено процессом залечивания (исчезновения), микронеоднородностей оптической среды [16]. Наиболее вероятным претендентом на роль таких неоднородностей в данном случае являются межфибрилярные границы раздела, возникающие при коагуляции фибрилл в процессе удаления жидкой среды после проведения стадии крейзинга. Межфибрилярные границы присутствуют в неотожженном образце и исчезают из него в результате термообработки выше T_c в процессе залечивания. Рассеяние возникает как на межфибрилярной границе раздела, так и на границе крейзов с блочным материалом. В первом случае мы имеем дело, по-видимому, с рассеянием, близким к релеевскому, поскольку такой вид рассеяния реализуется на неоднородностях оптической среды, размер которых на порядок и более меньше длины волны рассеиваемого излучения [17]. Размер фибрилл в нативных крейзах составляет ~ 10 нм. После усадки образца в процессе удаления жидкой среды этот размер не должен сильно меняться. Он соответствует тому размеру неоднородностей, наличие которых в оптической среде приводит к релеевскому рассеянию света (наиболее сильное рассеяние наблюдается в диапазоне 400–600 нм).

Во втором случае (граница между крейзами и областями блочного полимера) рассеяние обусловлено разными оптическими свойствами граничащих областей и связано с процессами отражения и преломления света. Изменение оптических свойств среды при переходе от блочного материала к крейзам обусловлено присутствием в структуре крейза анизотропных элементов — фибрилл. В процессе залечивания оптические свойства двух граничащих фаз (блочная часть — крейз) сближаются, так как исчезает межфибрилярная граница раздела. Все это приводит к снижению уровня рассеяния композиции. Вкладом нанопор, присутствующих в небольшом количестве в композиции после удаления из нее жидкой среды, в рассеяние, на наш взгляд, можно пренебречь, поскольку их объем в условиях эксперимента не превышает и 3% (степень вытяжки 15%, усадка не менее 80%, т.е. $15\% \times 0.2 = 3\%$). Исчезновение окрашенных полос и резкое возрастание равномерности окраски (оптические снимки, рис. 3а и 3б), а также исчезновение крейзов, полос, перпендикулярных оси вытяжки образца, как на внешней поверхности образца, так и в его объеме (поверхность скола, рис. 3в и 3г) при термообработке композиций выше T_c хорошо иллюстрируют протекание процессов залечивания фибриллярной структуры и миграции молекул красителя в матрице полимера.

Полосу 525 нм, как уже упоминалось, можно использовать для определения содержания мономерной формы молекул Р6Ж в композиции. Зависимость оптической плотности этой полосы и уровня рассеяния (в единицах оптической плотности) от времени дает кинетику накопления мономерной формы в образце и кинетику процесса залечивания при термообработке. На рис. 4 приведены кинетические кривые изменения уровня рассеяния композиции ПВХ–Р6Ж и интенсивности поглощения мономерной формы молекул красителя в процессе обработки образца при 60, 85, 100 и 120°C. Анализ этих данных позволяет сделать важные выводы относительно особенностей процессов залечивания фибриллярной структуры крейзов и миграции молекул красителя в матрице полимера. Во-первых, временные рамки указанных явлений в общем случае не совпадают, т.е. залечивание и диффузия при термообработке идут параллельно и независимо друг от друга; во-вторых, эти процессы начинаются лишь при температурах выше T_c полимерного материала в блоке; в-третьих, глубина их протекания зависит от температуры.

На рис. 5 приведена кинетика накопления мономерной формы Р6Ж в образце при термообработке в координатах $D-t^{1/2}$. Данные рисунка свидетельствуют о том, что на кинетических кривых

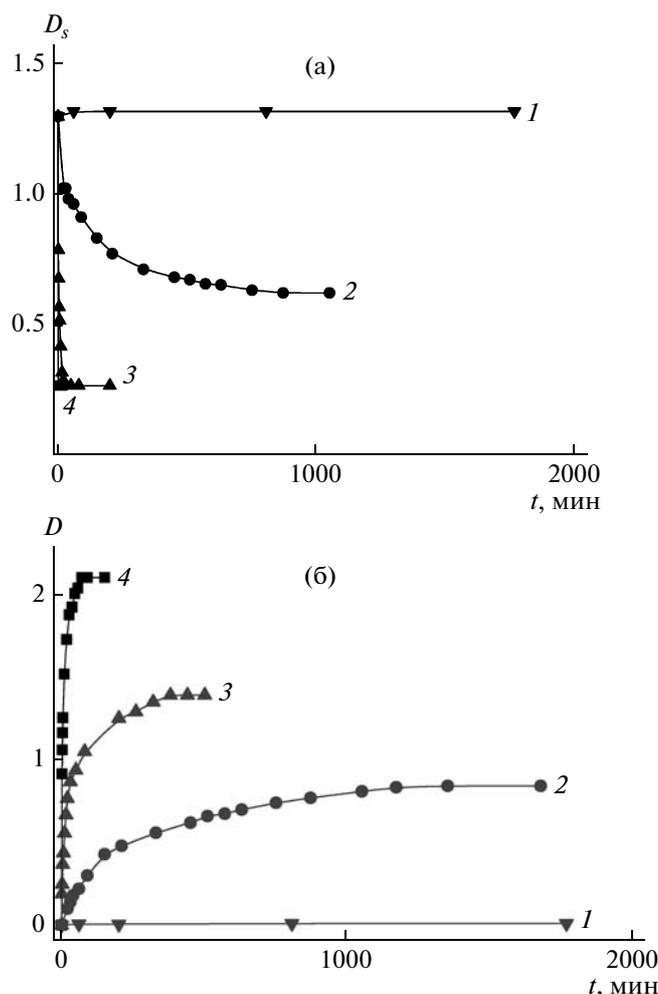


Рис. 4. Зависимости уровня рассеяния (а) и интенсивности полосы поглощения Р6Ж ~525 нм в композиции ПВХ–Р6Ж (б) от времени обработки образца при 60 (1), 85 (2), 100 (3) и 120°C (4). $[Р6Ж] = 1.7 \times 10^{-3}$ моль/л.

можно выделить два прямолинейных участка. Третий криволинейный участок обусловлен выходом процесса миграции молекул красителя на равновесный уровень сорбции, максимальный для данной температуры. Линейную зависимость количества сорбируемого вещества от времени в степени 1/2 можно трактовать как диффузионный процесс в полубесконечную среду из постоянного источника (в данном случае величина оптической плотности полосы поглощения 525 нм D пропорциональна этому количеству, т.е. $D \sim t^{1/2}$), согласно работам [18, 19]. Диффузانت поступает в полубесконечное тело из такого источника, который обеспечивает постоянную его концентрацию на поверхности раздела твердое тело–источник в течение некоторого времени. Этот временной диапазон соответствует состоянию системы, при котором диффузионную среду

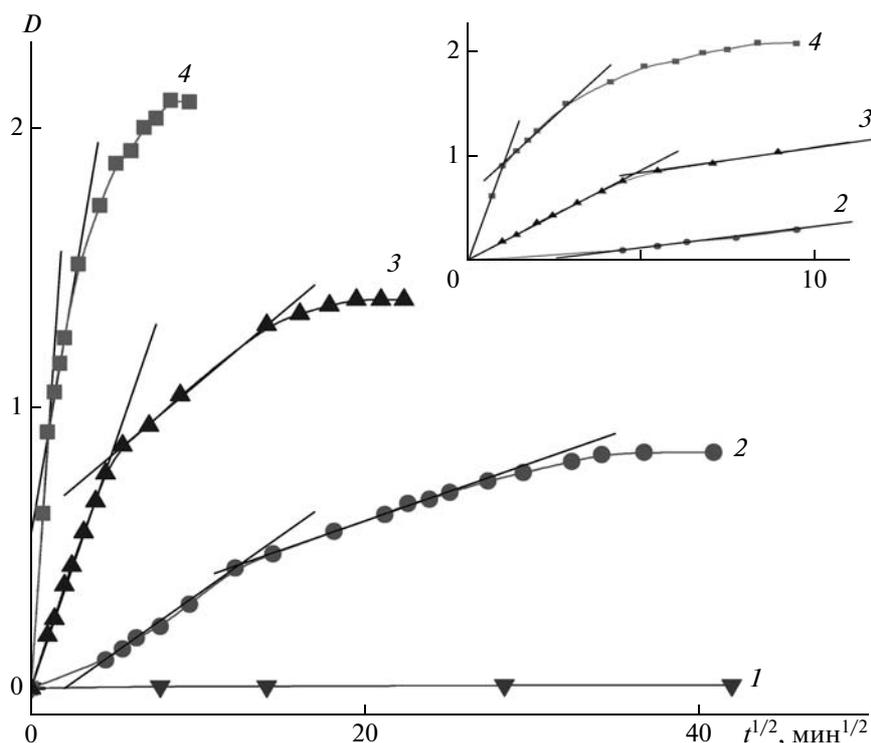


Рис. 5. Зависимость интенсивности полосы поглощения Р6Ж ~ 525 нм в композиции ПВХ–Р6Ж от времени обработки в степени $1/2$ при 60 (1), 85 (2), 100 (3) и 120°C (4). $[Р6Ж] = 1.7 \times 10^{-3}$ моль/л. На вставке показаны начальные участки кривых 2, 3 и 4.

можно считать полубесконечной, чему отвечает отсутствие контакта с встречным диффузионным потоком либо с отражающей стенкой. В нашем случае в качестве источника можно рассматривать агрегаты молекул красителя, адсорбированные на поверхности фибрилл. При диссоциации этих агрегатов мономерная форма молекул красителя проникает через границу раздела фаз сначала в объем фибриллизованного материала крейзов (первый прямолинейный участок), а затем в блочную часть (второй прямолинейный участок).

Теперь остановимся на результатах исследования процессов залечивания. Кинетика залечивания такова, что параметр, который изменяется в процессе залечивания, часто подчиняется степенной зависимости от времени термообработки с показателем степени $1/4$ [8–10, 20, 21]. Этот результат, согласно теории де Жена [22] и Вула [10, 20, 21], обусловлен рептационной подвижностью макромолекул при $T > T_c$. Если механизм изменения уровня рассеяния при термообработке ΔD_s связан с такого рода подвижностью, то кинетические кривые искомой зависимости $\Delta D_s = f(t)$ должны спрямляться в координатах $\Delta D_s - t^{1/4}$, где $\Delta D_s = D_{0,s} - D_s$, а $D_{0,s}$ и D_s – уровни рассеяния света соответственно до и в процессе термообработ-

ки, t – время выдержки образца при температуре опыта. Из рис. 6 следует, что соответствующие зависимости действительно достаточно хорошо спрямляются от времени $t^{1/4}$. Это прямо указывает на протекание процесса залечивания структуры крейзов по механизму, связанному с рептационной подвижностью макромолекул. Рептационная подвижность макромолекул осуществляется вследствие процесса одномерной диффузии вдоль своего контура между узлами сетки зацеплений путем миграции рептационных петель (набора конформеров) по цепочке мономерных звеньев без существенного изменения конфигурации всей цепи. В результате такой одномерной диффузии макромолекулы способны переходить через границу раздела фаз в полимерной матрице. Средняя глубина проникновения χ звеньев макромолекулярной цепочки через фазовую границу раздела при рептационной подвижности, согласно теории Вула [8, 21], пропорциональна времени в степени $1/4$:

$$\chi = a(2D_r t)^{1/4}, \quad (1)$$

где D_r – коэффициент одномерной диффузии макромолекул при рептационной подвижности, a – константа. Рептационную подвижность можно рассматривать как термоактивированный про-

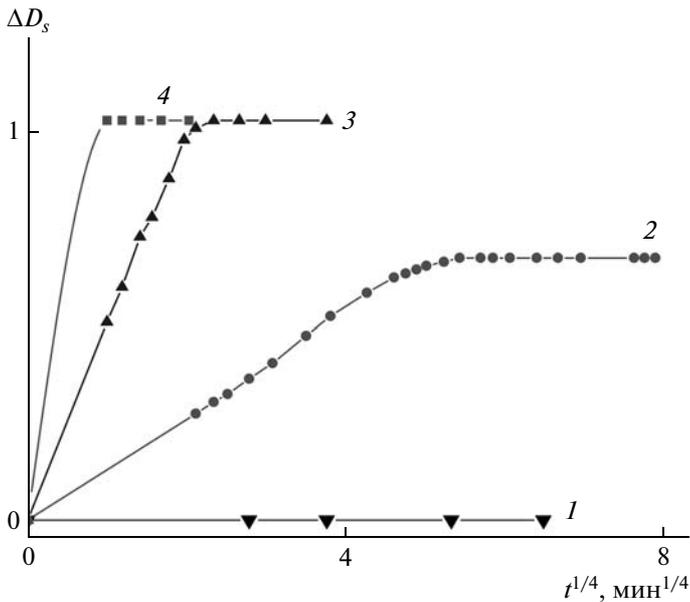


Рис. 6. Зависимость снижения уровня рассеяния композиций ПВХ–Р6Ж от времени обработки в степени 1/4 при 60 (1), 85 (2), 100 (3) и 120°С (4). [Р6Ж] = 1.7 × 10⁻³ моль/л.

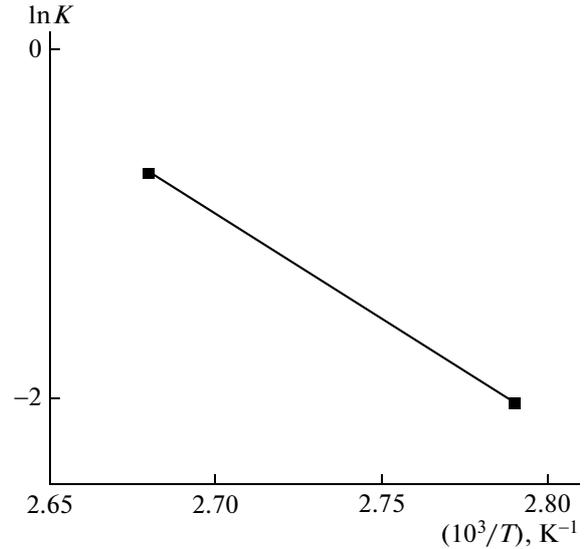


Рис. 7. Зависимость от обратной температуры логарифма тангенса угла наклона прямолинейных участков кривых 2 и 3, изображенных на рис. 6.

процесс с энергией активации E_r , поэтому зависимость величины D_r от температуры дается выражением [8]

$$D_r = D_{0,r} \exp(-E_r/RT) \quad (2)$$

($D_{0,r}$ – константа).

При термообработке дефектных полимерных систем их внутренние межфазные границы размываются и исчезают, т.е. протекает процесс залечивания полимерного образца. Все это приводит к изменению механических и оптических свойств полимерного материала. Так, в работе [8] показано, что напряжение σ разрушения адгезионного контакта двух полимерных пленок ПС, прижатых друг к другу и обработанных при некоторой температуре, возрастает в зависимости от времени термообработки как $t^{1/4}$. Такая зависимость, согласно Вулу [10, 21], объясняется прямой пропорциональностью между пределом прочности σ и величиной χ . В качестве примера изменения оптических свойств полимерных материалов при залечивании можно привести результаты термообработки латексов ПММА и ПС, уровень рассеяния света которыми при температурном воздействии в процессе залечивания внутренних межфазных поверхностей раздела резко падает [23]. В нашем случае такими границами раздела, т.е. микронеоднородностями оптической среды, на которых происходит рассеяние, как уже указывалось, являются межфибриллярные границы в области крейзов, присутствующие в неотожженном

образце и исчезающие из него в результате термообработки выше T_c в процессе залечивания, а также граница раздела между блочными участками и фибриллизированными областями полимерной матрицы.

Основным допущением в настоящей работе при расчете энергии активации залечивания является следующее. Мы считаем, что снижение уровня рассеяния композиций при термообработке пропорционально средней глубине проникновения χ мономерных звеньев через границу раздела фаз. В данном случае имеется в виду главным образом межфибриллярная граница раздела, т.е. в процессе залечивания макромолекулы в результате рептационной подвижности проникают из одной фибриллы в другую. При этом межфибриллярная граница раздела фаз исчезает. Согласно работам [8, 21], величина χ пропорциональна времени термообработки образца в степени 1/4 (формула (1)). Линейная связь между снижением уровня рассеяния ΔD и параметром χ подтверждается на опыте, поскольку экспериментально нами обнаружено, что величина ΔD (как и χ в теории Вула и Коннора [8, 21]) пропорциональна $t^{1/4}$. Отсюда, используя уравнения (1) и (2), для снижения уровня рассеяния можно записать следующее выражение:

$$\Delta D_s = A \exp(-E_r/4RT) t^{1/4} = A \exp(-E_s/RT) t^{1/4}, \quad (3)$$

или

$$\Delta D_s = K t^{1/4}, \quad (4)$$

где тангенс угла наклона прямой в координатах $\Delta D_s - t^{1/4}$

$$K = A \exp(-E_s/RT), \quad (5)$$

E_s – энергия активации процесса изменения уровня рассеяния при термообработке, A – константа. Из уравнения (3) следует, что значение E_s в 4 раза меньше энергии активации диффузии макромолекул при рептационной подвижности ($E_r = 4E_s$). Энергии активации E_r и E_s определяются из наклона прямой в координатах $\ln K - 1/T$ (рис. 7). Полученное таким образом значение E_s составляет ~ 100 кДж/моль, а величина E_r равна ~ 400 кДж/моль. Это значение энергии активации рептационной подвижности макромолекул ПВХ хорошо согласуется с результатами, полученными для ПС: 300 [8], 356 [24] и 401 кДж/моль [25].

Увеличение равновесного (или псевдоравновесного) содержания мономерной формы молекул красителя в композиции с повышением температуры (рис. 4б, 5) можно объяснить либо структурной неоднородностью аморфной матрицы (наличием областей с разной T_c), либо разной глубиной проникновения молекул РБЖ в блочные участки при изменении температуры. В обоих случаях равновесное состояние достигается при равенстве осмотического давления молекул красителя (давление растет с увеличением температуры) и внутренних упругих механических напряжений (напряжение набухания), развивающихся при внедрении молекул диффузанта в рассматриваемые участки полимерной матрицы.

Зависимость уровня залечивания фибриллярной структуры крейзов от температуры обработки композиции может быть связана с существованием распределения фибрилл по диаметру и с распределением крейзов по ширине. Чем шире крейз, тем ниже объемная доля фибрилл и их диаметр в крейзе. При снижении диаметра фибрилл растут удельная поверхность фибриллизованного материала и доля поверхностных макромолекул, обладающих высокой подвижностью, а следовательно, и скорость процесса залечивания, т.е. процесс залечивания фибриллизованного материала, состоящего из тонких фибрилл, будет протекать при более низкой температуре по сравнению с участками, содержащими толстые фибриллы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование процессов залечивания и миграции молекул красителя в наноструктурированных системах аморфный полимер–краситель (на примере ПВХ–РБЖ), полученных методом крейзинга, показало, что

глубина протекания этих процессов определяется температурой в некотором температурном интервале выше T_c полимера в блоке. Оба процесса идут параллельно и независимо друг от друга. Основной вклад в механизм залечивания вносит рептационная подвижность макромолекул, что подтверждается степенной зависимостью с показателем степени $1/4$ уровня рассеяния образца от времени его обработки, а также энергией активации этого процесса, равной ~ 400 кДж/моль.

Изменение интенсивности полос поглощения красителя при термообработке обусловлено миграцией его молекул в мономерной форме из адсорбированного состояния на поверхности фибриллизованного материала крейзов сначала в объем фибрилл, а затем и в объем областей блочного полимера. Все обнаруженные эффекты обязаны уникальной структуре полимерного материала, полученного методом крейзинга: чередованием фибриллизованных участков – крейзов и областей блочного полимера, расположенных относительно друг друга с высокой плотностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishenko A.A.* // Quantum Electronics. 1994. V. 24. № 6. P. 471.
2. *Kaur A., Cazeca M.J., Sengupta S.K., Kumar J., Tripathy S.K.* // Synthetic Metals. 2002. V. 126. № 2-3. P. 283.
3. *Ciuchi F., Mazzulla A., Carbone G., Cipparrone G.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5689.
4. *Bakeev N.F., Volynskii A.L.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
5. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
6. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
7. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М.* Пат. 2305724 Россия. 2006.
8. *Boiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J.* // Polymer. 2005. V. 46. № 16. P. 6016.
9. *Boiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J.* // Polymer. 2004. V. 45. № 25. P. 8541.
10. *Kim Y.H., Wool R.P.* // Macromolecules. 1983. V. 16. № 7. P. 1115.
11. *Berger L.L., Sauer B.B.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 8. P. 2096.
12. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
13. *Reisfeld R., Zusman R., Cohen Y., Eyal M.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 147. № 23. P. 142.
14. *Чибисов А.К., Кецле Г.А., Левшин Л.В., Славнова Т.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 1. С. 83.

15. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
16. Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Дементьев А.И., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокмолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 823.
17. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.
18. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
19. Crank J. // The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
20. Wool P.R. Polymer Interfaces: Structure and Strength. New York: Hanser Press, 1995.
21. Wool R.P., O'Connor K.M. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5983.
22. de Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4756.
23. Arda E., Pekcan Ö. // Polymer. 2001. V. 42. № 17. P. 7419.
24. Whitlow S.J., Wool R.P. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 22. P. 5926.
25. Kline D. B., Wool R.P. // Polym. Eng Sci. 2004. V. 28. № 1. P. 52.

УДК 541.64:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦЕНТРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ АБСОРБЦИИ НА ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

© 2010 г. **В. В. Лосев**, А. В. Рошин, И. Д. Эпинатьев, Н. А. Иванова, И. В. Кумпаненко

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

119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 28.04.2009 г.

Принята в печать 23.06.2009 г.

Изучен механизм диффузии молекул анализируемого вещества в полимерных пленках. Выведены уравнения в частных производных, описывающие одновременно протекающие процессы диффузии и абсорбции молекул в полимерной пленке, содержащей центры специфической абсорбции. Установлены кинетические параметры, характеризующие специфичность центров абсорбции. Теоретический подход применен для анализа экспериментальных данных по диффузии некоторых летучих органических соединений в пленках молекулярно импринтированных полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее простых и универсальных способов увеличения чувствительности и селективности сенсорных методов, используемых для детектирования следовых количеств летучих веществ в воздухе, является концентрирование анализируемого вещества в зоне чувствительности сенсорного датчика с помощью специфичных полимерных материалов, наносимых в виде пленок на его поверхность. Такими материалами могут быть селективные полимерные сорбенты, имеющие в своем составе абсорбционные центры, характеризующиеся и структурной (стерической), и химической (координационной) комплементарностью по отношению к анализируемым веществам (аналитам).

Синтезированные в настоящее время полимеры с указанными свойствами можно условно разделить на несколько групп, к которым, в частности, относятся полимеры с гетероциклическими функциональными группами [1], а также молекулярно импринтированные полимеры (МИП) [2, 3].

Следует добавить, что такие полимеры могут использоваться не только для повышения чувствительности сенсорных устройств, но и в качестве модификаторов неподвижной фазы в хроматографических колонках с целью увеличения их разделительной способности по отношению к целевым анализам.

Нанесенный на основу неподвижной фазы селективный полимерный материал, как и полимерный модификатор на поверхности сенсорного

датчика, представляет собой пленку толщиной от десятых долей до нескольких микрон.

Изучение диффузии и абсорбции молекул в таких пленках даст возможность понять механизм селективного концентрирования в них молекул аналита и сформулировать дальнейшие пути повышения их селективной концентрирующей способности.

СТРУКТУРА ЦЕНТРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ АБСОРБЦИИ В КОНЦЕНТРИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

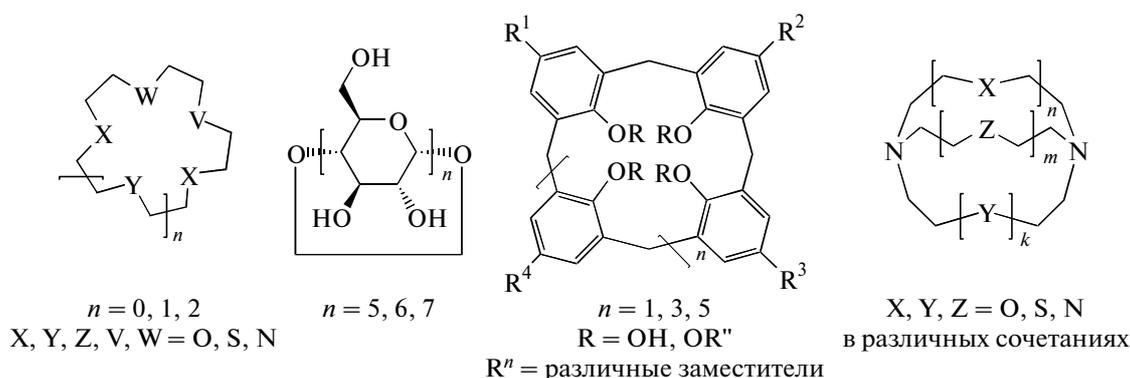
Гетероциклические центры абсорбции

Методы повышения селективности в большинстве современных сенсорных устройств основаны на принципе “молекулярного распознавания”, заключающемся в способности некоторых “больших” молекул (называемых “хозяевами”) связывать специфическим образом в комплексы молекулы аналита (называемые “гостями”), выделяя последние из набора других, находящихся в анализируемой среде. Избирательное образование таких комплексов обусловлено подходящими размерами и структурой полости молекулы хозяина и размерами и структурой молекулы гостя, а также наличием в молекулах нужным образом расположенных по отношению друг к другу центров специфического взаимодействия. Центры специфического взаимодействия определяются возможными для данной пары молекул типами межмолекулярных взаимодействий, среди которых можно упомянуть π - π -взаимодействие, H - π -взаимодействие, водородную связь, а также гидрофобные взаимодействия.

E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru (Кумпаненко Илья Владимирович).

Работы по целенаправленному синтезу молекулярных рецепторов типа “хозяин” на основе гетероциклических соединений начались еще в конце 80-х годов XX века. Это краун-эфиры, криптанды, каликсарены, циклодекстрины, порфирины [1], способные избирательно образовывать комплексные соединения как с отдельными атомами, так и с молекулами. Имобилизуя эти соединения на твердых подложках или прививая

их к полимерным молекулам, можно получить высокоселективные сорбенты, абсорбирующие пленки или мембраны, которые способны резко повысить концентрацию аналита, специфичного для данного гетероциклического соединения, в области контакта с чувствительным элементом сенсора. Ниже в качестве примера показаны структурные формулы некоторых видов гетероциклических комплексообразователей.



Очевидно, что, варьируя природу гетероатомов (V, W, X, Y, Z), размер циклов (целые величины m, n, k) и заместители R, можно получить широкий набор самых разнообразных комплексообразователей.

В настоящее время достигнуты значительные успехи в синтезе краун-эфиров и других гетероциклических соединений, обладающих селективными комплексообразующими характеристиками по отношению к ионам большинства щелочных, щелочноземельных металлов, лантаноидов, актиноидов, некоторым органическим молекулам. К сожалению, не всегда представляется возможным спланировать синтез таких соединений с селективными свойствами по отношению к заранее обозначенной молекуле аналита. Задача поиска гетероциклического рецептора с заданными селективными свойствами по отношению к определенному аналиту решается, как правило, перебором методом проб и ошибок множества вариантов, синтезированных ранее соединений, путем испытания их комплексообразующей способности по отношению к той или иной молекуле.

Молекулярно импринтированные полимеры

МИП представляет собой сшитый полимер, в структуре которого находятся центры, обладающие свойством молекулярного распознавания. Эти центры формируются в ходе синтеза полимера в результате импринтирования. Обычно процедура наиболее распространенного нековалентного импринтирования состоит из следующих стадий:

– подбор функциональных мономеров, элементарных (взаимно дополняющих по структурным и химическим характеристикам) по отношению к заданному аналиту или его аналогу, выполняющим в процессе импринтирования функцию шаблонов, растворителя, одновременно являющегося стимулятором образования пор (порогеном), инициатора, сшивающего агента;

– проведение в растворе реакции комплексообразования между функциональным мономером и аналитом с образованием электростатических, гидрофобных, водородных связей и т.п., зависящих также от свойств растворителя (например, диэлектрических);

– проведение реакции полимеризации (сшивания) путем фотолиза (под действием ультрафиолетового облучения) или термолиза; в процессе полимеризации растворитель играет также роль порогена;

– удаление молекул аналита (шаблона) из полимерной фазы путем вымывания, нагревания, вакуумирования и т.д.

Ковалентное импринтирование отличается от нековалентного образованием химических связей вместо комплексных в процессе синтеза МИП.

Структура образующегося в результате описанной процедуры сшитого полимера в настоящее время изучена мало. Наименее ясным является вопрос о размере и строении микропор, образующихся после удаления молекул шаблона. Прежде всего сам термин “микропора” представляется не вполне корректным. С точки зрения отсчета размера в метрической шкале такие образо-

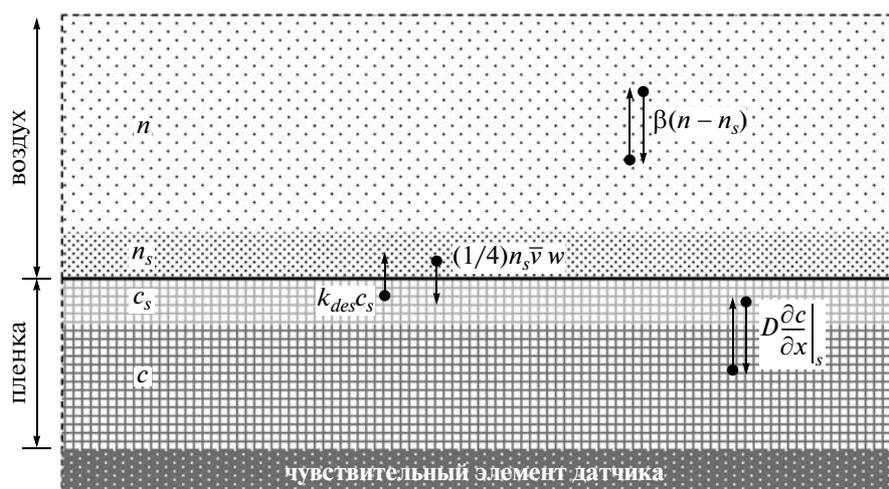


Рис. 1. Массоперенос на границе раздела воздух–полимерная пленка. Пояснения в тексте.

вания правильнее было бы назвать “нанопорами”, поскольку их размеры колеблются в пределах единиц-десятков нанометров. Однако мы будем придерживаться общепринятой терминологии, закрепленной правилами IUPAC, согласно которым поры с размерами $d < 2$ нм, $2 \leq d \leq 50$ нм и $d > 50$ нм называются микро-, мезо- и макропорами соответственно.

Вместе с тем следует учитывать, что для создания селективных абсорбционных свойств МИП важными являются как геометрическая (стерическая), так и химическая комплементарность микропор по отношению к молекулам аналита. Поэтому микропоры с размерами, существенно превышающими размеры молекул шаблона (аналита), но имеющие к последним высокое химическое сродство, могут быть более специфичными центрами абсорбции, чем микропоры с меньшим сродством, размеры которых близки к размерам шаблона. Кроме того, химически комплементарные поры могут не быть центрами специфической абсорбции, если они стерически недоступны для молекул аналита.

Резюмируя сказанное о специфике полимеров, содержащих центры селективной абсорбции, следует отметить, что в настоящее время строгое теоретическое рассмотрение механизма диффузии и абсорбции аналита в таких полимерах с учетом их реальной структуры вряд ли возможно, во-первых, из-за того, что данная структура недостаточно изучена, а во-вторых, из-за сложности математической формулировки диффузионной задачи для реального полимера.

В связи с этим в настоящей работе мы рассматриваем диффузию и абсорбцию молекул аналита в полимерной пленке, материал которой может быть описан упрощенной моделью полимерной фазы, равномерно заполненной центрами абсорбции с заданной степенью специфичности —

“специфичной” полимерной пленке. При этом природа и структура таких центров не конкретизируются.

МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ И АБСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ В “СПЕЦИФИЧНОЙ” ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ

Рассмотрим диффузию молекул в полимерной пленке, содержащей равномерно распределенные по ее объему центры абсорбции. Потoki массопереноса вблизи границы раздела воздух–полимерная пленка показаны на рис. 1.

В обеих соприкасающихся фазах (газ–твердое тело) и на границе их раздела протекают следующие процессы: транспорт молекул аналита к (от) поверхности пленки за счет газовой диффузии и конвективного переноса; адсорбция аналита на поверхности пленки и переход через границу раздела; десорбция; диффузия; физическая абсорбция; комплексообразование.

Для простоты назовем аналит, находящийся в связанном состоянии в центрах абсорбции, “связанным” аналитом, а перемещающийся аналит — “свободным” аналитом.

В объеме пленки могут также протекать химические реакции, но мы их здесь не рассматриваем. Из перечисленных процессов только комплексообразование определяет специфические свойства центров абсорбции, а следовательно, селективные абсорбционные свойства полимерной пленки.

Транспорт аналита в газовой фазе и через границу раздела

В модели пограничного слоя (наличие небольшой по площади поглощающей пленки не приводит к заметному изменению концентрации ана-

лита в газе вдали от пленки) совокупность первых трех процессов может быть описана упрощенным уравнением в квазистационарном приближении:

$$q = D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_s = \frac{1}{4} \bar{v} n_s W - k_{des} c_s = \beta (n - n_s), \quad (1)$$

где q – поток молекул аналита через поверхность раздела, D – коэффициент диффузии аналита в пленке, \bar{v} – средняя скорость молекул аналита в газовой фазе, n_s и n – концентрация в газовой фазе непосредственно у границы раздела (на расстоянии порядка длины свободного пробега) и в объеме соответственно, W – коэффициент прохождения через поверхностный барьер (аналог коэффициента прилипания для реакций на поверхности), k_{des} и β – константы соответствующих скоростей переноса, c_s – концентрация в пленке у границы раздела (рис. 1).

Реальный процесс межфазного переноса происходит через промежуточную стадию адсорбции на поверхности, а не напрямую, как это следовало бы из выражения (1), однако упрощенный подход позволяет избежать весьма громоздких выражений через константы элементарных стадий, которые все равно не могут быть определены при современной постановке эксперимента. Значит, константы k_{des} и W являются эффективными величинами, а не истинными константами элементарных стадий. Определим коэффициент распределения λ как отношение равновесных концентраций “свободного” аналита в пленке и аналита в газе:

$$c_{eq} = \left(\frac{\bar{v} W}{4 k_{des}} \right) n = \lambda n \quad (2)$$

При таком подходе, однако, необходимо соблюдать определенную осторожность: изотерма адсорбции должна соответствовать экспериментально наблюдаемой. В нашем случае при абсорбции аналита полимерной пленкой датчика поверхностных акустических волн концентрация в газовой фазе обычно настолько мала, что линейная зависимость между концентрацией “свободного” аналита в пленке и аналита в газе практически всегда соблюдается. Наблюдаемое отклонение изотермы абсорбции от линейной связано с перераспределением аналита между “свободной” и “связанной” формами внутри полимерной пленки и будет рассмотрено далее.

Исключая величину n_s из уравнения (1) получим граничное условие

$$D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_s = k_{sur} (c_{eq} - c_s) = \frac{\beta k_{des}}{\beta + \lambda k_{des}} (c_{eq} - c_s) \quad (3)$$

Здесь k_{sur} – эффективная константа переноса, которая в определенных условиях может зависеть от геометрии поглощающей пленки и параметров обтекающего потока.

Величина β может быть оценена следующим образом. Модельная задача о конвективной диффузии к абсолютно поглощающей прямоугольной пластине при обтекании потоком, параллельным ее плоскости, имеет решение [4]

$$q = 0.7 \frac{D_{gas} n}{l} \left(\frac{v}{D_{gas}} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{Ul}{v}} \approx \frac{D_{gas}}{l} \sqrt{Re} n = \beta n, \quad (4)$$

где D_{gas} и n – коэффициент диффузии и концентрация аналита в газовой фазе, l – длина пластины в направлении обтекания, v – динамическая вязкость воздуха, U – линейная скорость обтекания, Re – число Рейнольдса.

Поток на пластину зависит от расстояния от точки набегания, так что выражение (4) дает усредненную по площади пластины величину. Точное распределение скорости и направления обтекающего потока в реальном случае неизвестно, поэтому не имеет смысла учитывать небольшую разницу в динамической вязкости воздуха и коэффициенте диффузии аналита. Таким образом, относительно простая формула (4) качественно правильно передает зависимость коэффициента переноса β от коэффициента диффузии в газе, размера поглощающей пленки и числа Рейнольдса.

Диффузия аналита в объеме пленки

В реальных процессах, протекающих в пленках, диффундирующее вещество взаимодействует с материалом пленки. Селективность материала, обусловленная разными скоростями проникновения диффундирующих компонентов, определяется в основном различием во взаимодействии этих компонентов с материалом пленки.

Процесс диффузии в таких материалах описывается классическим уравнением диффузии с учетом химической реакции, в данном случае реакции комплексообразования диффундирующего компонента с функциональными сорбционными центрами в материале пленки:

$$\frac{\partial c(t, x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(t, x)}{\partial x^2} + \frac{\partial s}{\partial t} \quad (5)$$

Здесь D – коэффициент диффузии аналита в пленке, $\partial s / \partial t$ – мощность стоков и источников компонента c , обусловленная протеканием химических реакций или связыванием аналита в “ловушках” (без изменения его химической природы), но с переходом в пространственно фиксированную форму.

Анализ сорбционно-десорбционных кривых корректно может быть произведен на основе уравнения вида (5) при условии, что точно известен механизм процесса, протекающего в объеме абсорбирующей пленки, т.е. известен вид функции $\partial s / \partial t$ в этом уравнении. В настоящее время

существует несколько вариантов описания. Рассмотрим наиболее простую модель абсорбционного процесса в полимерной пленке с учетом возможности связывания аналита на конечном числе абсорбционных центров:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial a}{\partial t} = -k_1 c(a_0 - a) + k_2 a \quad (6)$$

(a – концентрация “связанной” формы аналита, a_0 – концентрация абсорбционных центров, k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций).

Полная система уравнений с начальными и граничными условиями, записанная в безразмерном виде, для случаев абсорбции и десорбции имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial C(\tau, X)}{\partial \tau} + \frac{\partial A(\tau, X)}{\partial \tau} &= \frac{\partial^2 C(\tau, X)}{\partial X^2} \\ \frac{\partial A(\tau, X)}{\partial \tau} &= K(C(1 - A) - A) \\ \left. \begin{aligned} \frac{\partial C(\tau, X)}{\partial X} \Big|_{X=0} &= 0 \\ \frac{\partial C(\tau, X)}{\partial X} - K_{sur}(C_{eq} - C(\tau, X)) \Big|_{X=1} &= 0 \\ C(0, X) = A(0, X) &= 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{ступенчатая абсорбция} \\ \left. \begin{aligned} \frac{\partial C(\tau, X)}{\partial X} + K_{sur}C(\tau, X) \Big|_{X=1} &= 0 \\ C(0, X) = C_{eq}; A(0, X) = A_{eq} &= \frac{C_{eq}}{1 + C_{eq}} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{ступенчатая десорбция} \\ C_{eq} = C_{eq}(\tau) &\rightarrow \text{произвольная абсорбция,} \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{Dt}{\Gamma h^2}; \quad X = \frac{x}{h}; \quad C(\tau, X) = \frac{c(t, x)}{c_0}; \quad A(\tau, X) = \frac{a(t, x)}{a_0}; \\ c_0 &= \frac{k_2}{k_1}; \quad \Gamma = \frac{a_0}{c_0}; \quad K = \frac{\Gamma h^2 k_2}{D}; \quad K_{sur} = \frac{k_{sur} h}{D}; \\ C_{eq} &= \frac{\lambda n}{c_0}; \quad h - \text{толщина пленки.} \end{aligned}$$

Координата $X = 0$ соответствует подложке или середине пленки в случае двусторонней доступности для абсорбции (в этом случае распределение концентраций симметрично относительно средней точки и в дальнейшем показывается только для одной половины пленки), а $X = 1$ соответствует границе раздела с газовой фазой.

Выбор пространственного масштаба очевиден – он задается толщиной пленки, выбор временного масштаба обусловлен тем, что при больших величинах коэффициента распределения Γ именно диффузия с эффективным коэффициентом D/Γ , а не кинетика реакций, обычно определяет характерное время процессов абсорбции или десорбции. Несколько необычный выбор масштабов для концентраций диктуется необходимостью иметь постоянную шкалу для всего диапазона концентраций с целью предельного упрощения системы уравнений (7). При этом величина $C_{eq} = 1$ соответствует переходной обла-

сти изотермы типа Ленгмюра. Для $C_{eq} \ll 1$ система уравнений (7) становится линейной.

Общее количество аналита $M(\tau)$, поглощенное за время τ пленкой единичной площади, получается интегрированием суммарной концентрации связанного и диффундирующего аналита по толщине пленки:

$$M(\tau) = \frac{m(\tau)}{m_0} = \int_0^{\tau} \left(A(\tau, X) + \frac{C(\tau, X)}{\Gamma} \right) dX, \quad (8)$$

где $m_0 = a_0 V$ (V – объем пленки единичной площади).

Для равновесия получается изотерма вида

$$M_{eq} = A_{eq} + \frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{C_{eq}}{1 + C_{eq}} + \frac{C_{eq}}{\Gamma}; \quad C_{eq} = \frac{\lambda n}{c_0} \quad (9)$$

На рис. 2 для иллюстрации показаны изотермы для различных значений Γ . При отнесении концентраций к газовой фазе форма кривых сохраняется, меняется только масштабный коэффициент по оси абсцисс. Изотермы такого типа являются весьма распространенными при абсорбции из газовой фазы, когда давление паров аналита много меньше давления насыщенного пара. Нелинейные изотермы типа БЭТ или Фрейндлиха проявляются при давлении, намного превышающем интересующий нас диапазон, и здесь не рассматриваются.

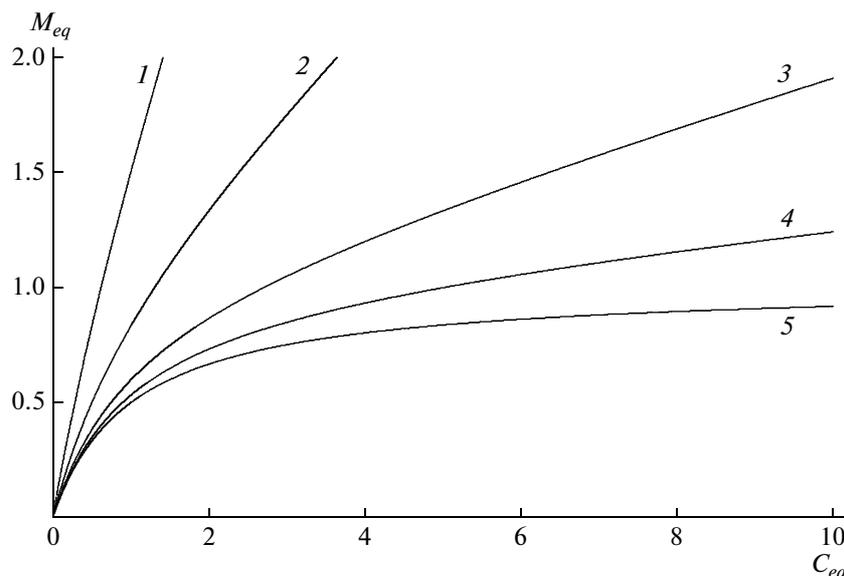


Рис. 2. Зависимость характерного вида изотерм абсорбции от коэффициента распределения Γ по уравнению (9). $\Gamma = 1$ (1), 3 (2), 10 (3), 30 (4) и 1000 (5).

В эксперименте обычно регистрируется суммарная прибыль (убыль) количества аналита $m(t)$ в объеме полимерной пленки, нормированная на конечное (начальное) значение m_{eq} , т.е. на единицу. Расчетное безразмерное значение $M_{eq} \neq 1$, поэтому при подгонке экспериментальных кривых под теоретические зависимости необходимо производить их масштабирование как по оси времени, так и по оси концентраций, что совсем не трудно проделать, в отличие от введения двух неопределенных дополнительных параметров в систему (7).

Функция C_{eq} , входящая в граничное условие, в эксперименте обычно выбирается постоянной, т.е. концентрация аналита меняется ступенькой в начальный момент времени — это обеспечивает наиболее простой вид теоретических зависимостей и возможность получения аналитических формул в линейном случае (хотя и весьма громоздких и неудобных для практического использования). Однако можно использовать систему ввода типа хроматографической — аналит вводится в поток воздуха при помощи микрошприца, и его концентрация в месте нахождения детектора меняется от времени определенным образом. Таким способом достаточно просто может быть обеспечена весьма точная дозировка анализируемого вещества. При численном моделировании вид функции $C_{eq}(t)$ не играет роли, важно лишь, чтобы она была известна или могла быть измерена экспериментально.

Система (7) в самом общем виде зависит от четырех существенных параметров: Γ , K , K_{sur} , C_{eq} . Параметр C_{eq} отвечает за точку перехода от линей-

ного режима абсорбции к нелинейному. Коэффициент распределения Γ наряду с C_{eq} отвечает за долю вклада подвижной и неподвижной фазы в общую величину абсорбции. Часто, считая его большим, пренебрегают вкладом подвижной фазы в общий материальный баланс. Тогда величина Γ выпадает из уравнений как существенный параметр, оставаясь, однако, определяющим фактором для временной шкалы. Величина K характеризует отношение скоростей кинетического и диффузионного процессов. $K = 0$ соответствует $A = 0$, т.е. отсутствию специфического связывания. $K = \infty$ относится к равновесному протеканию процесса. A и C всегда связаны через изотерму абсорбции. Параметр K_{sur} характеризует отношение скоростей диффузии и переноса. Нередко полагают $K_{sur} = \infty$, т.е. считают концентрацию на границе пленки равновесной с газовой фазой, что, однако, в случае тонких пленок абсолютно не очевидно и требует специального рассмотрения.

Все относительно простые частные случаи могут быть получены из общей формулировки при определенных предельных значениях параметров. Наиболее часто для обработки экспериментальных данных используется простейшая модель: $K = 0$, $K_{sur} = \infty$, $C_{eq} = 1$, а Γ выпадает. Решение дается рядом

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4h^2}\right), \quad (10)$$

который не содержит никаких определяющих параметров, а лишь масштабные коэффициенты. Множество решений относительно простых линейных задач можно найти в работах [5, 6].

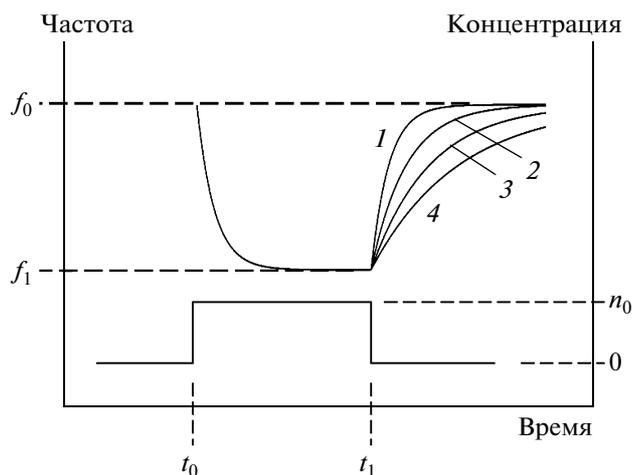


Рис. 3. Схема эксперимента по исследованию абсорбции аналитов пленками МИП, нанесенными на датчик кварцевого микробаланса. 1 – десорбционный участок для обратимой физической абсорбции; 2–4 – десорбционные участки при наличии в абсорбирующей пленке центров специфической абсорбции.

Вырожденная линейная система (7) инвариантна относительно замены $C(\tau, X) \rightarrow C_{eq} - C(\tau, X)$, поэтому решение для случая десорбции получается просто как $M_{des}(\tau) = M_{eq} - M_{ads}(\tau)$. Таким образом, главным критерием отсутствия нелинейных процессов при абсорбции аналита полимерной пленкой является одинаковая зависимость кривых абсорбции и десорбции от времени.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НЕКОТОРЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО АБСОРБЦИИ АНАЛИТА В “СПЕЦИФИЧНОЙ” ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКЕ

Выведенные уравнения были использованы для анализа некоторых экспериментальных данных, взятых из литературных источников.

В работе [7] приведены результаты исследований абсорбции аналитов пленками МИП, нанесенными на датчик, выполненный по технологии кварцевого микробаланса.

Датчик представляет собой кристалл из кварца, который может осциллировать с определенной собственной частотой. При нанесении пленки из МИП на кристалл частота его собственных колебаний уменьшается, и эта уменьшенная частота f_0 является базовой частотой отсчета. При абсорбции аналита пленкой МИП происходит дальнейшее уменьшение частоты до значения f_1 на величину частотного сдвига $\Delta f = f_1 - f_0$, который измеряется в ходе эксперимента. Ввиду малости интервала изменения массы осциллятора в ходе абсорбции аналита можно считать, что вели-

чина частотного сдвига пропорциональна массе абсорбированного аналита.

Для изучения процесса абсорбции–десорбции аналита датчик кварцевого микробаланса с соответствующей нанесенной на него полимерной пленкой помещается в поток газа-носителя (воздуха). На рис. 3 схематично показаны условия проведения такого эксперимента по абсорбции аналита пленкой МИП. С помощью регулируемого натекателя концентрация аналита в воздухе в момент времени t_0 скачкообразно увеличивается от нуля до определенной фиксированной величины n_0 . Аналит абсорбируется пленкой МИП, вследствие чего частота собственных колебаний датчика кварцевого микробаланса уменьшается от f_0 до f_1 .

Концентрация n_0 в воздушном потоке поддерживается постоянной в течение времени, пока масса пленки возрастает (частота f уменьшается), вплоть до достижения ею постоянного значения. После этого в момент времени t_1 концентрация аналита в воздухе скачкообразно уменьшается до нулевого значения. Продувка воздуха продолжается, пока масса пленки не достигнет исходного (фоновое) значения (соответственно частота f достигнет величины f_0). Если в пленке отсутствуют центры специфической абсорбции и в ее объеме протекают только процессы диффузии и обратимой физической абсорбции, то скорости увеличения массы пленки и ее уменьшения равны, что показано на рис. 3 одинаковым по продолжительности ходом абсорбционного и десорбционного участков (кривая 1). При наличии в пленке центров специфической абсорбции (пленка МИП) время десорбции возрастает при неизменном времени абсорбции. Это проявляется в несимметричном “затягивании” десорбционного участка, причем чем более специфичной является абсорбция, тем больше время “затяжки” (соответственно кривые 2–4). Анализ хода кривых зависимостей массы абсорбирующей пленки на абсорбционном и десорбционном участках позволяет рассчитать коэффициенты диффузии в пленке для входящего и выходящего потоков диффундирующего вещества на основе уравнения (10) с простейшим граничным условием $C_s = C_{eq}$, где C_{eq} – равновесная с газовой фазой концентрация аналита в полимерной пленке.

Исследуемые в работе [7] МИП синтезировали на поверхности кварцевого кристалла на основе полиакрилонитриловых олигомеров с использованием этиленгликольдиметакрилата в качестве сшивающего агента в присутствии гидрохинона (шаблон), ДМСО или ацетонитрила (растворители–порогены). В качестве инициатора использовали ДАК. Полимеризацию осуществляли методом полива раствора смеси сополимера с шаблоном на поверхность кристалла с последующим

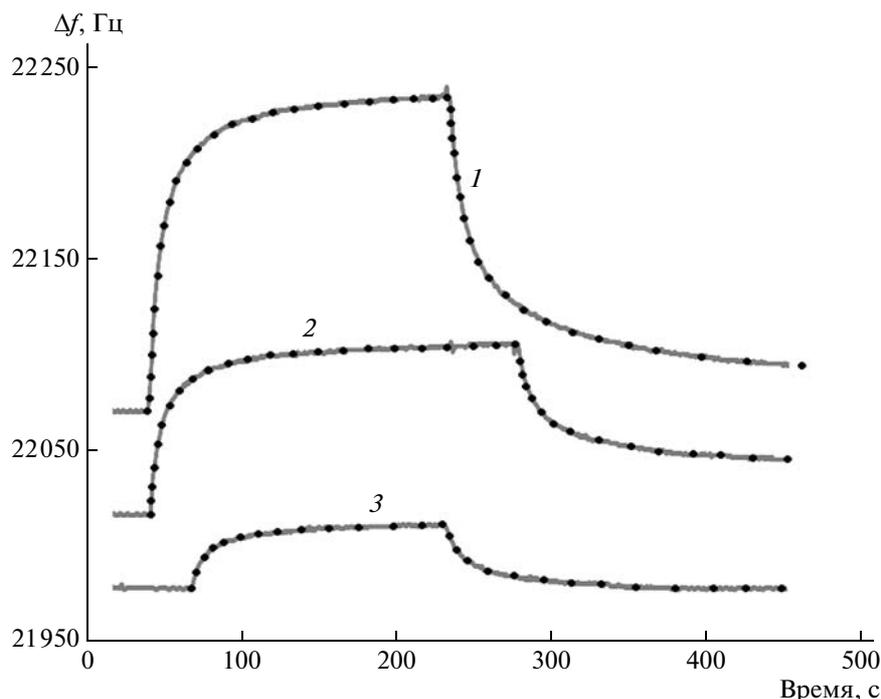


Рис. 4. Зависимости частотных сдвигов от времени в ходе экспериментов по абсорбции–десорбции толуола в пленке МИП, находящейся на поверхности датчика кварцевого микробаланса. Давление паров толуола в воздушном потоке: 1 – 800, 2 – 240 и 3 – 60 м.д. Сплошные линии – экспериментальные зависимости [7]; точки – зависимости, рассчитанные с помощью уравнений (7).

осаждением сополимера на поверхности погружением кристалла в водную среду.

На следующих рисунках представлены некоторые экспериментальные данные, взятые из работы [7], в сопоставлении с теоретическими кривыми, рассчитанными с помощью уравнений, приведенных в предыдущем разделе.

На рис. 4 сплошными линиями показаны зависимости от времени частотных сдвигов кварцевого микробаланса с находящейся на его поверхности пленкой МИП в экспериментах по абсорбции-десорбции толуола [7], проведенных по схеме, показанной на рис. 3. Датчик кварцевого микробаланса помещали в поток воздуха с парами толуола при концентрации 800, 240, 60 м.д. соответственно. Толщина пленки во всех трех опытах одинаковая.

Точками показаны данные, рассчитанные с помощью системы уравнений (7) с кинетическими параметрами Γ , K , K_{sur} , C_{eq} , полученными в ходе минимизации отклонения теоретических значений Δf от экспериментальных. При этом аппроксимацию осуществляли для всех трех кривых, как на возрастающем (абсорбция), так и на убывающем (десорбция) участках, при едином наборе значений Γ , K , K_{sur} . Несмотря на столь жесткие условия, результаты аппроксимации оказались весьма удовлетворительными.

Получены следующие значения параметров: $\Gamma = 11$, $K = 23$, $K_{sur} = 78$. Параметр C_{eq} , отвечающий за точку перехода от линейного режима абсорбции к нелинейному, на возрастающем участке кривой имеет близкие значения: 11, 13, 12 для кривых 1, 2, 3 (рис. 4) соответственно. Этот же параметр для убывающего участка существенно растет, причем его значение увеличивается при повышении давления паров анализа: 44, 73, 127 для кривых 3, 2, 1 (рис. 4).

Такое поведение кинетического параметра C_{eq} можно объяснить следующим образом. Различие данного параметра на возрастающем и убывающем участках связано, как говорилось выше, со специфичностью абсорбции. При отсутствии специфичности величины C_{eq} на двух участках совпадают, а формы участков инверсионно симметричны. Чем больше отличие “десорбционного” параметра C_{eq} от “абсорбционного”, тем более специфичной является абсорбция. Возрастание специфичности проявляется в увеличении времени “затяжки” десорбционного участка кривой и соответствующего параметра C_{eq} . Таким образом, при повышении давления паров анализа (толуола) возрастает специфичность абсорбции, что можно объяснить увеличением доли анализа, связываемого центрами специфической абсорбции, за счет роста его концентрации.

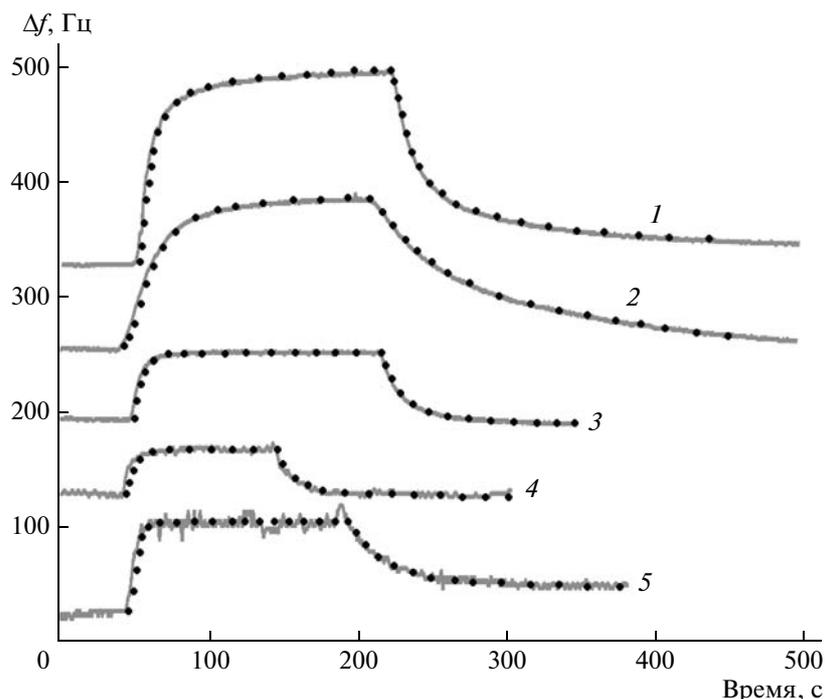


Рис. 5. Зависимости частотных сдвигов от времени в ходе экспериментов по абсорбции–десорбции паров аналитов (давление 300 м.д.) в пленке МИП, находящейся на поверхности датчика кварцевого микробаланса: 1 – трихлорэтилен, 2 – толуол, 3 – бензол, 4 – гептан, 5 – четыреххлористый углерод. Сплошные линии – экспериментальные зависимости [7]; точки – зависимости, рассчитанные с помощью уравнений (7). Данные для гептана и CCl_4 приведены с умножением на 3.

На рис. 5 сплошными линиями показаны зависимости от времени частотных сдвигов кварцевого микробаланса с находящейся на его поверхности пленкой МИП одинаковой толщины в экспериментах по абсорбции–десорбции паров трихлорэтилена, толуола, бензола, гептана, четыреххлористого углерода при давлении в воздушном потоке 300 м.д. [7].

Точками показаны данные, рассчитанные с помощью системы уравнений (7) с кинетическими параметрами Γ , K , K_{sur} , C_{eq} , полученными в хо-

Кинетические параметры системы уравнений (7), полученные в ходе минимизации отклонения рассчитанных с ее помощью теоретических значений Δf от экспериментальных

Аналит	Γ	K	K_{sur}	C_{eq}		ε
				абсорб-ция	десорб-ция	
Трихлорэтилен	14	24	69	11	19	1.73
Толуол	10	22	77	12	75	6.25
Бензол	12	27	81	15	33	2.20
Гептан	17	21	75	9	11	1.22
CCl_4	13	25	73	10	43	4.30

де минимизации отклонения теоретических значений Δf от экспериментальных. При этом аппроксимация осуществлялась для каждой отдельной кривой, соответствующей одному аналиту, как на возрастающем (абсорбция), так и на убывающем (десорбция) участках, при едином наборе значений Γ , K , K_{sur} , но при разных значениях C_{eq} , соответствующих абсорбционному и десорбционному участкам. Как видно, наблюдается вполне удовлетворительное описание экспериментальных кривых теоретическими зависимостями. Полученные значения кинетических параметров приведены в таблице, где также даны рассчитанные отношения величин C_{eq} , отвечающие десорбционному и абсорбционному участкам кривой – $\varepsilon = C_{eq}(\text{десорбция})/C_{eq}(\text{абсорбция})$, являющиеся мерой специфичности абсорбции.

Из таблицы видно, что наибольшая специфичность наблюдается для абсорбции толуола и четыреххлористого углерода ($\varepsilon = 6.26$ и 4.3 соответственно), причем, как и следовало ожидать, полный набор кинетических параметров для толуола получился близким такому же набору для эксперимента, представленного на рис. 4 для давления паров толуола 240 м.д. Специфичность абсорбции толуола пленкой МИП предсказуема, так как при синтезе МИП в качестве шаблона использовали гидрохинон, структура молекулы которого

близка к структуре толуола. Специфичность абсорбции CCl_4 в данном случае менее понятна и требует отдельных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выведенная полная система уравнений в частных производных (7) с начальными и граничными условиями дает возможность удовлетворительно описать абсорбционно-диффузионный процесс в полимерной пленке при наличии в ней центров специфической абсорбции. Один из кинетических параметров системы C_{eq} , отвечающий за точку перехода от линейного режима абсорбции к нелинейному, характеризует специфичность абсорбции аналита в пленке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986.
2. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149.
3. Widstrand C., Yilmaz E., Boyd B., Billing J., Rees A. // Am. Laboratory News. 2006. V. 38. № 19. P. 12.
4. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Наука, 1954. С. 70.
5. Crank J. The Mathematics of Diffusion. New York: Oxford University Press, 1976. P. 47.
6. Liron Z., Kaushansky N., Frishman G., Kaplan D., Greenblatt // J. Anal. Chem. 1997. V. 69. P. 2848.
7. Fu Y. Ph.D. in Chem. Morgantown: West Virginia University, 2003.

УДК 541.64:539.2

ВТОРИЧНАЯ СТРУКТУРА ГЛОБУЛ СОПОЛИМЕРОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ АМФИФИЛЬНЫХ И ГИДРОФИЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ: ВЛИЯНИЕ РАДИУСА ДЕЙСТВИЯ ПОТЕНЦИАЛА¹

© 2010 г. В. А. Ермилов, В. В. Василевская, А. Р. Хохлов

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 21.04.2009 г.

Принята в печать 26.08.2009 г.

Методом компьютерного эксперимента исследован переход клубок–глобула в макромолекулах, состоящих из амфифильных и гидрофильных мономерных звеньев в зависимости от радиуса действия потенциала взаимодействий. Внутренняя структура глобул, образованных такими макромолекулами, существенно зависит от радиуса действия потенциала. В случае дальнедействующего потенциала глобула имеет блочную структуру, если потенциал короткодействующий, формируется квазиспиральная структура, в которой остов макромолекулы образует витки спирали, а направление закрутки может меняться от витка к витку. Переход клубок–глобула в таких макромолекулах проходит через стадию образования ожерельеподобной конформации из квазиспиральных бусинок-мицелл. Размеры таких глобул линейно зависят от степени полимеризации при достаточно длинных макромолекулах.

ВВЕДЕНИЕ

Макромолекула является амфифильной на уровне мономерного отдельного звена, если оно включает как гидрофильные, так и гидрофобные группы. Амфифильными в этом смысле являются многие синтетические макромолекулы (поли-1-винилимидазол, поли-N-изопропилакриламид, поли-2-этилакриловая кислота, модифицированные полифенолы), а также молекулы белков и одиночные нити ДНК. Будучи помещенными в непрерывную фазу эмульсии, мономерные звенья амфифильных макромолекул зачастую предпочитают размещаться не в объемах фаз, а на межфазных поверхностях, так что соответствующие части звеньев попадают в фазы с предпочтительными для них взаимодействиями. Такой взгляд на строение мономерных звеньев позволил ввести новую двумерную классификацию синтетических полимеров и аминокислот [1, 2].

Чтобы теоретически учесть дуалистическую природу мономерных звеньев, в работе [3] нами

была введена новая модель амфифильного мономерного звена А. В рамках такой модели мономерное звено А представляется в виде “гантельки”, состоящей из гидрофобной Н и гидрофильной Р бусинок, соединенных связью фиксированной длины.

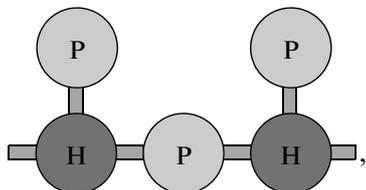
Методом молекулярной динамики был исследован коллапс макромолекул, состоящих из амфифильных мономерных звеньев А в плохом для бусинок Н растворителе [3]. Оказалось, что в зависимости от величин энергетических параметров взаимодействий в системе реализуется огромное число разнообразных термодинамически стабильных конформаций, таких как дискообразные и цилиндрические глобулы, конформации в виде внутримолекулярных бусинок-мицелл, связанных между собой нитью. Было показано, что глобулы сополимеров из гидрофобных Н и амфифильных А звеньев имеют характерную структуру плотное гидрофобное ядро—плотная гидрофильная оболочка [4]. В случае белковоподобной статистики распределения звеньев для глобул из звеньев Н и А характерна сферическая форма [4, 5]. При этом плотная гидрофильная оболочка практически полностью защищает глобулы от агрегации в плохом растворителе. Жесткие амфифильные макромолекулы формируют как цилиндрические глобулы с ярко выраженной блочной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке программы отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” и программы GCOE (Global Centers of Excellence Program) Министерства образования Японии.

E-mail: vvvas@ineos.ac.ru (Василевская Валентина Владимировна).

организацией цепи, так и коллагеноподобные и тороидальные глобулы [6–9].

В работе [10] мы показали, что, если регулярный сополимер состоит из гидрофильных Р и амфифильных А звеньев:



то свойства возникающих при компактизации глобул зависят от “скорости ухудшения качества растворителя” [10]. Образованная при “медленном охлаждении” глобула имеет дискообразную форму, ее ядро содержит большое количество гидрофильных групп. Глобула, сформированная при “быстром охлаждении”, имеет спиральную конформацию, в которой все гидрофильные группы вытеснены на периферию [10]. На один виток спирали в таких глобулах приходится от трех до пяти звеньев.

По-видимому, это неслучайно. Можно провести параллель между таким модельным сополимером РА и строением реальных белков, если предположить, что амфифильные звенья А в модели соответствуют гидрофильным аминокислотным остаткам, а гидрофильные Р – атомным группировкам поляризованных пептидных связей [11, 12]. Другим примером может служить хроматин – вещество хромосом. Хроматин представляет собой комплекс из особых надмолекулярных структур – нуклеосом, в которых положительно заряженное ядро, состоящее из молекул гистоновых белков, обвито молекулой ДНК. Нуклеосомы связаны между собой свободными участками ДНК в так называемую нуклеосомную нить. Нуклеосомная нить в клетках живых организмов образует характерную нерегулярную спиральную структуру – фибриллу с размером 30 нм [13, 14]. На сегодняшний день механизм упаковки хроматина в спиральные фибриллы изучен недостаточно, однако ясно, что наряду с электростатическим отталкиванием нуклеосомы обладают короткодействующим потенциалом притяжения. Весьма приблизительно в рамках нашей модели с использованием короткодействующих потенциалов нуклеосомы можно моделировать как амфифильные группы А, а связывающие их макромо-

лекулу ДНК рассматривать как гидрофильные цепи Р.

Следует отметить, что спиральная конформация глобул сополимеров РА, наблюдаемая в работе [10], оказалась метастабильной, хотя и находящейся в долго живущем состоянии: полная энергия спиральных глобул была больше, чем полная энергия глобул, полученных в результате “медленного охлаждения”.

Известно, что при резком изменении качества растворителя формируются структуры, в которых мономерные звенья взаимодействуют только с ближайшими по цепи соседями. Логично ожидать, что похожего эффекта можно достичь посредством уменьшения радиуса действия потенциала взаимодействия r_c . Цель настоящей работы – изучение свойств перехода клубок–глобула сополимера РА в зависимости от радиуса действия потенциала.

МОДЕЛЬ И ТЕХНИКА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В соответствии со сформулированной задачей был рассмотрен сополимер, состоящий из амфифильных А и гидрофильных Р звеньев. Амфифильные звенья А моделировали в виде “гантельки”, состоящей из гидрофобной Н и гидрофильной Р бусинок, связанных между собой жесткой связью с фиксированной длиной. Длина связей между амфифильными А и гидрофильными Р звеньями, а также между Н и Р частями амфифильного звена А была равна единице: $b = 1.0$.

Временную эволюцию системы находили посредством решения системы уравнений Ньютона методом молекулярной динамики [14, 15]. Длину связей фиксировали при помощи алгоритма RATTLE [14].

Молекулы растворителя не были включены в вычисления явным образом, а представлены как континуальная среда. Для учета того, что раствор находится в контакте с внешним резервуаром, имеющим температуру T , уравнения движения были дополнены членом, описывающим трение, и слагаемым R_t ланжевеновского нескореллированного шума. Все расчеты проводили при температуре $T = 0.25$.

Взаимодействия исключенного объема несвязанных бусинок задавали потенциалом отталкивания Леннарда–Джонса:

$$u_{ev} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{при } r_{ij} \leq r_0, \\ 0 & \text{при } r_{ij} > r_0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между взаимодействующими центрами i и j , $\sigma = \varepsilon = 1$, а $r_0 = 2^{1/6}$ – радиус действия потенциала. Параметры σ и ε задают метрическую и энергетическую шкалу, на основе которой в данной работе будут измеряться все величины.

Наводимые растворителем внутрицепные гидрофобно-гидрофильные взаимодействия определяли потенциалом типа Юкавы:

$$u_s(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{-\varepsilon_{ab}\sigma}{r_{ij}} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 \right]^2 & \text{при } r_{ij} \leq r_c, \\ 0 & \text{при } r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (2)$$

где параметры ε_{ab} ($= \varepsilon_{HH}, \varepsilon_{PP}, \varepsilon_{HP}$) задают амплитуды взаимодействий между бусинками соответствующих типов; r_c – радиус экранировки этих взаимодействий.

Энергетические параметры взаимодействий $\varepsilon_{HH}, \varepsilon_{PP}, \varepsilon_{HP}$ вводили как изменяемые параметры, варьируя которые можно управлять конформационным состоянием макромолекулы. Природа гидрофобных сил сложна, но в нашем случае достаточно моделировать их как короткодействующее притяжение, задаваемое потенциалом (2), где параметр ε_{HH} выбирается положительным в целях обеспечения коллапса цепи. Ненулевые, отрицательные значения были приняты для параметров ε_{HP} и ε_{HH} , описывающих отталкивательные взаимодействия групп H и P. Во всех вычислениях, представленных в данной работе, параметры ε_{HP} и ε_{PP} были постоянны и равны друг другу: $\varepsilon_{HP} = \varepsilon_{PP} = -0.5$. Систему уравнений движения в совокупности с условием фиксированной длины связей решали методом итераций Ньютона с шагом по времени $\Delta t = 0.001\sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$, где $m = 1$ – масса бусинки.

В соответствии с основной задачей радиус действия потенциала r_c изменяли в интервале 2–4. Исследовали макромолекулы с различными степенями полимеризации $N = 32$ –512. Параметр качества растворителя ε_{HH} варьировали в пределах 0.5–10.5, изменения проводили постепенно, с шагом $\Delta\varepsilon_{HH} = 0.5$ и длительным уравниванием в каждой точке. Собственно расчет включал длительное уравнивание системы и последующий сбор информации. В зависимости от длины цепи и энергетических параметров уравнивание производили в течение $(1-5) \times 10^6$ временных шагов, а длительность самого счета была от 5×10^6 до 10^7 временных шагов.

Для детального изучения конформационного состояния макромолекулы вычисляли среднеквадратичный радиус инерции $\langle R_g^2 \rangle$, среднее агрегационное число $\langle M \rangle$ гидрофобных групп H, угол β между последовательными векторами связи, а также введенный нами в работе [10] параметр спиральности η .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости среднеквадратичного радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle$ от качества растворителя ε_{HH} для разных значений радиуса действия потенциала r_c при $N = 64$ и 128, а на рис. 2 представлены соответствующие зависимости среднего агрегационного числа $\langle M \rangle$ гидрофобных групп H.

Среднее агрегационное число $\langle M \rangle$ рассчитывали как среднее число частиц H в кластере (частица принадлежит кластеру, если расстояние от нее до какой-либо из частиц кластера равно или меньше 1.4σ), отнесенное к степени полимеризации молекулы N . При таком определении среднее агрегационное число глобулы равно единице: $\langle M \rangle = 1$, а величина $1/\langle M \rangle$ – среднему числу кластеров.

Видно, что по мере ухудшения качества растворителя (роста параметра ε_{HH}) радиус инерции $\langle R_g^2 \rangle$ уменьшается, и макромолекула претерпевает конформационный переход клубок–глобула (рис. 1). Переход клубок–глобула совершается в две стадии. Первая стадия – резкое изменение размеров (рис. 1), вторая – формирование единой

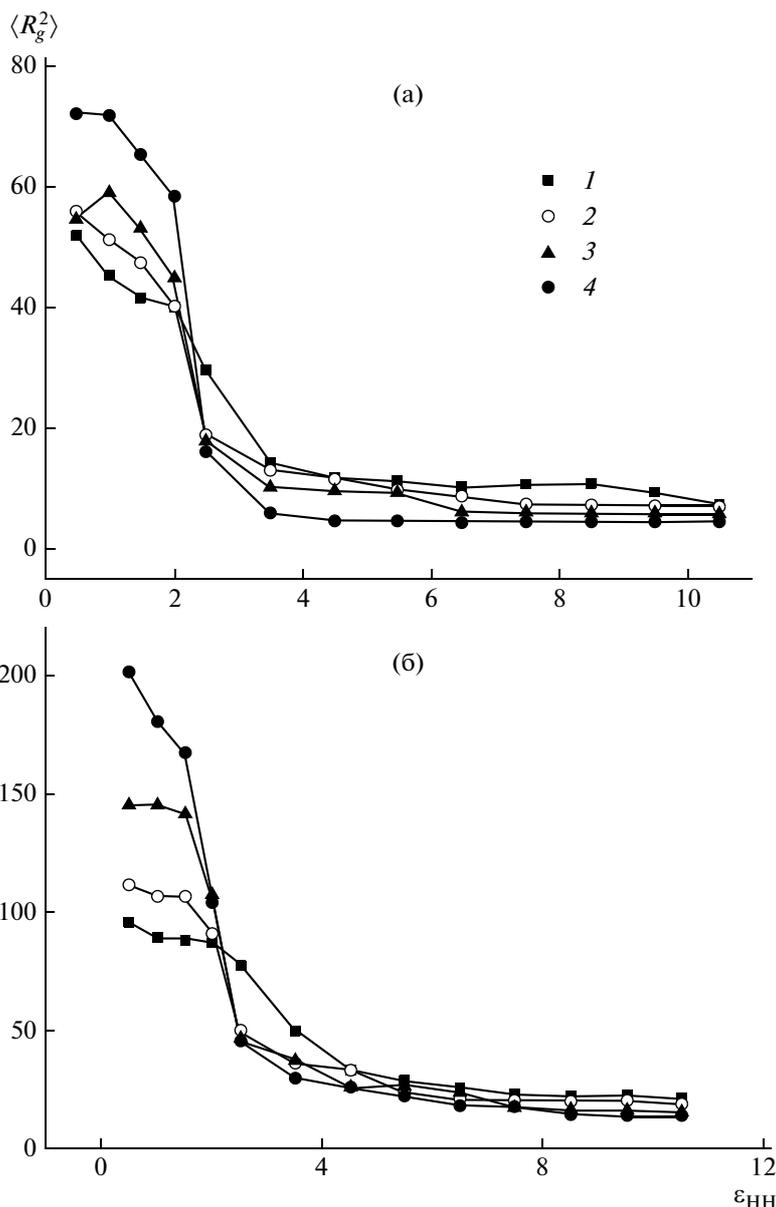


Рис. 1. Зависимости радиуса инерции цепи R_g от энергии ϵ_{HH} для цепей из $N = 64$ (а) и $N = 128$ (б) мономерных звеньев при разных значениях радиуса действия потенциала $r_c = 2$ (1), 2.5 (2), 3 (3), 4 (4).

глобулы с $\langle M \rangle = 1$ (рис. 2). Интересно, что резкое изменение размеров во всех случаях (при разных значениях r_c и разных степенях полимеризации N) происходит приблизительно при одном качестве растворителя ϵ_{HH} . Отметим, что при фиксированных N (рис. 2) резкость изменения размеров падает по мере уменьшения радиуса действия потенциала r_c . Размеры макромолекулы $\langle R_g^2 \rangle$ как в области клубка, так и в области глобулы зависят от радиуса действия потенциала r_c . В области клубка они тем больше, чем больше r_c , а в области

глобулы, наоборот, чем меньше радиус действия потенциала r_c , тем больше среднеквадратичный радиус инерции $\langle R_g^2 \rangle$ макромолекулы.

Эти результаты легко понять. Действительно, чем больше радиус действия потенциала, тем больше звеньев взаимодействуют друг с другом. Таким образом, при невысоких значениях ϵ_{HH} (в области клубка) увеличение радиуса действия потенциала увеличивает эффективно суммарные отталкивательные взаимодействия между гидро-

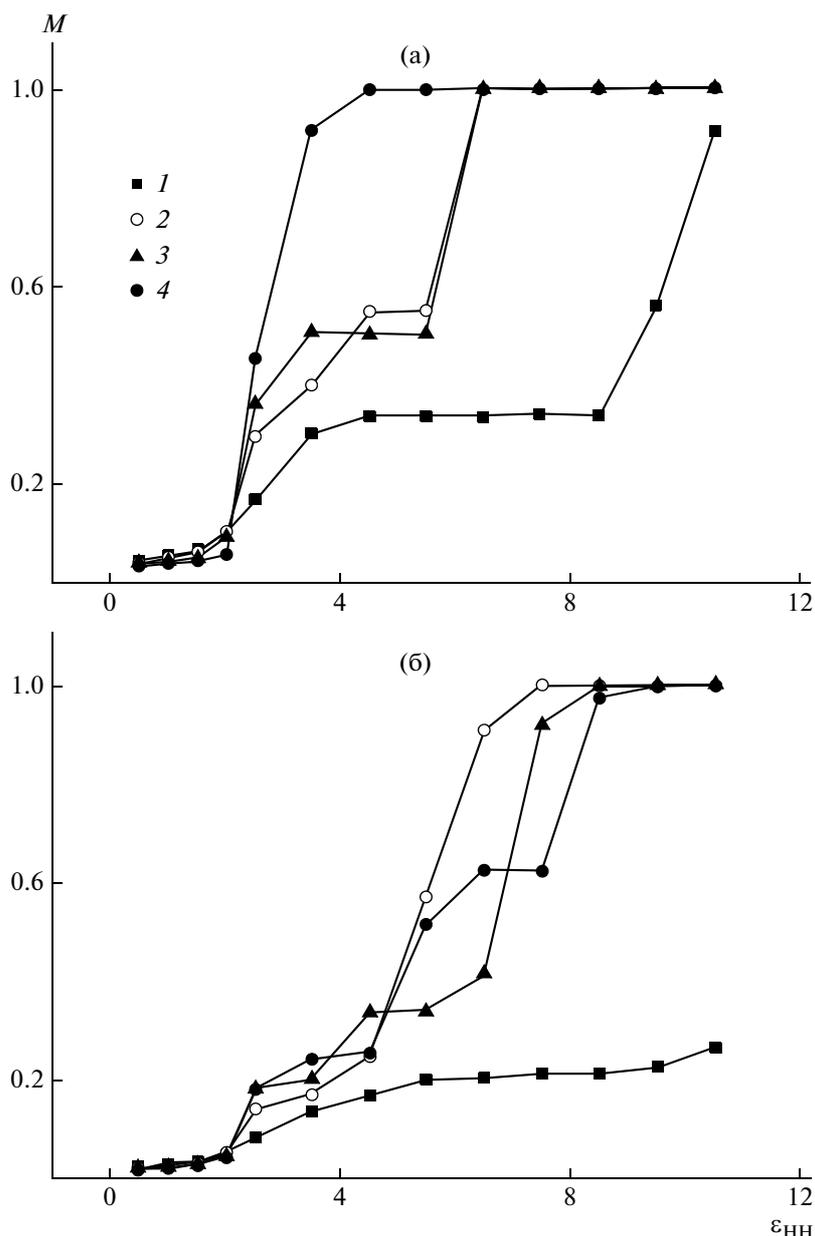


Рис. 2. Зависимости среднего агрегационного числа M от параметра гидрофобного притяжения ϵ_{HH} для цепи из $N=64$ (а) и $N=128$ (б) мономерных звеньев при значениях радиуса действия потенциала $r_c=2$ (1), 2.5 (2), 3 (3), 4 (4).

фильными группами Р. При сильном притяжении гидрофобных групп (высоких значениях ϵ_{HH}) по мере роста радиуса действия потенциала r_c гидрофобно-гидрофильных взаимодействий формируются структуры с большим числом контактов гидрофобных групп.

Уменьшение размеров макромолекулы сопровождается увеличением $\langle M \rangle$ и завершается формированием ожерельеподобной конформации, в

которой мицеллообразные агрегаты-бусинки связаны между собой линейными участками цепи. Число бусинок-мицелл зависит от степени полимеризации N цепи и радиуса действия потенциала r_c . В случае коротких цепей ($N=64$) практически непосредственно после скачка размеров при $r_c=4$ формируется один кластер (глобула), при $r_c=3.0-2.5$ – два кластера, если $r_c=2$, то таких кластеров три. По мере дальнейшего ухудшения качества растворителя агрегационное

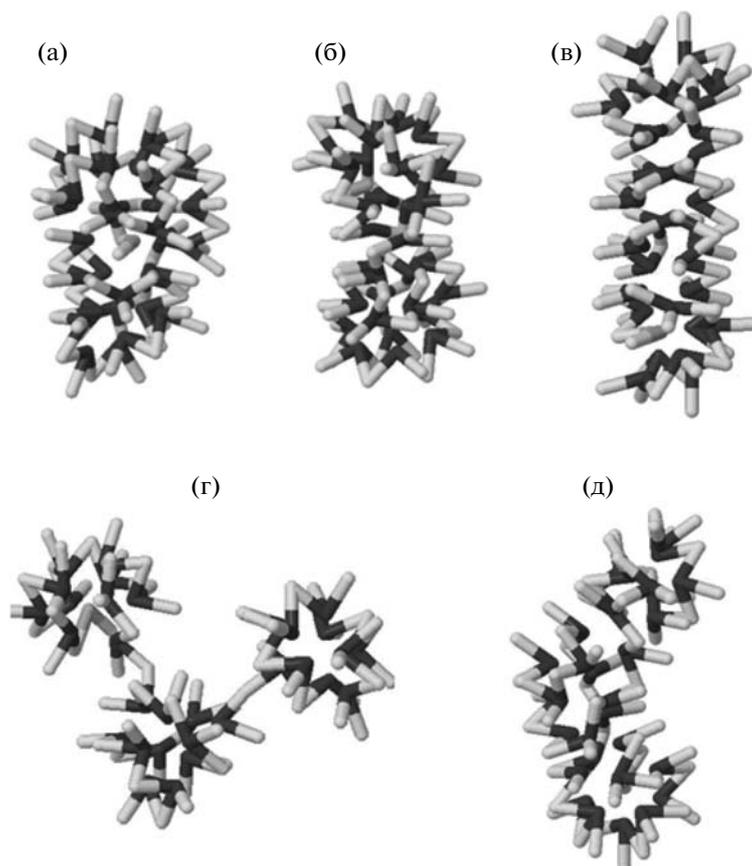


Рис. 3. Мгновенные снимки цепи из $N = 64$ звеньев при $\epsilon_{\text{HH}} = 8.5$ и разных значениях $r_c = 4$ (а), 3 (б), 2.5 (в), 2 (г) и при $\epsilon_{\text{HH}} = 10.5$ и $r_c = 2$ (д).

число увеличивается, бусинки-мицеллы объединяются в единый кластер ($\langle M \rangle = 1$) и формируют глобулу. Образование глобулы происходит приблизительно при одинаковых значениях ϵ_{HH} , если $r_c = 3$ и 2.5, и при гораздо более высоких значениях ϵ_{HH} , если $r_c = 2$.

Интересно, что в более длинных макромолекулах (рис. 3б) в случае $r_c = 2.5$ единая глобула образуется при меньших значениях энергии ϵ_{HH} , чем, если $r_c = 3$ или 4, а при $r_c = 2$ глобула не формируется даже в очень плохом растворителе (при очень больших значениях ϵ_{HH}). Это можно объяснить тем, для каждого значения r_c и ϵ_{HH} существует некое характерное значение размера (степени агрегации $\langle M \rangle$) мицеллы-бусинки (ср. кривые 1 и 2 на рис. 2). Оно не зависит от N и увеличивается по мере роста r_c . Строение бусинок зависит от радиуса действия потенциала. Анализ показал, что при $r_c = 3$ и 4 мицеллы-бусинки имеют форму, близкую к сферической. Внутри них – гидрофоб-

ные группы, на периферии – гидрофильные. С ростом ϵ_{HH} число бусинок уменьшается, при этом происходит перераспределение звеньев, так что в каждой бусинке содержится приблизительно одинаковое количество звеньев. Чем больше мицеллы-бусинки, тем существеннее отталкивание их гидрофильных оболочек, что приводит к возникновению эффективного потенциального барьера для их слияния. Это сдвигает формирование единой глобулы в область больших значений параметра ϵ_{HH} при увеличении r_c .

При маленьком значении радиуса действия потенциала r_c ($r_c = 2$) мицеллы ожерельеподобной конформации не агрегируют вследствие того, что силы притяжения весьма короткодействующие, а энтропия макромолекулы велика.

Наличие некоторого промежуточного значения радиуса действия потенциала взаимодействий $r_c = 2.5$ (рис. 2б), при котором энергетические затраты на формирование единой глобулы

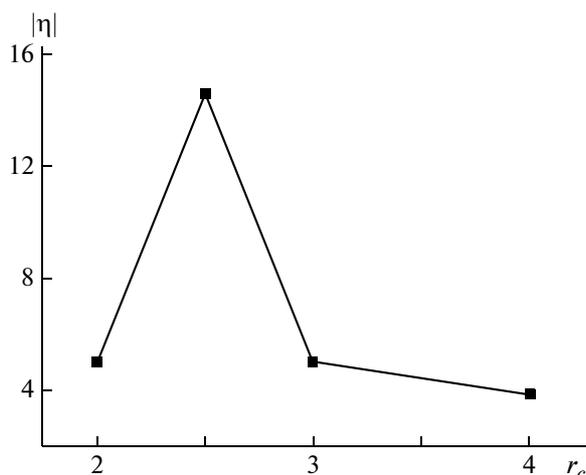


Рис. 4. Зависимость среднего параметра спиральности $\langle \eta \rangle$ от радиуса действия потенциала r_c для цепи из $N = 128$ звеньев при $\epsilon_{\text{HH}} = 10.5$.

минимальны, обусловлено тем, что при этом значении r_c процесс образования единой глобулы несколько отличается от процессов, происходящих в системах со сферическими бусинками-мицеллами (описанных выше в данной работе и в статьях [3–5]). Как будет показано ниже, в данном случае по мере ухудшения качества растворителя уменьшение общего числа бусинок-мицелл происходит в результате их последовательного соединения, так что в макромолекуле сосуществуют сферические и цилиндрические мицеллы-бусинки с существенно разными агрегационными числами. Именно поэтому зависимость $\langle M \rangle(\epsilon_{\text{HH}})$ в таком случае является более плавной, чем при $r_c = 3-4$.

На рис. 3 представлены мгновенные снимки глобул макромолекулы из $N = 64$ звеньев при $\epsilon_{\text{HH}} = 8$ и 10.5 и разных значениях r_c . Видно, что если $\epsilon_{\text{HH}} = 8$, то при $r_c = 4$ формируются компактные глобулы (рис. 3а), по мере падения r_c глобула вытягивается и становится цилиндрической (рис. 3в). Если радиус действия потенциала $r_c = 2$, то при $\epsilon_{\text{HH}} = 8$ наблюдается ожерельеподобная структура (рис. 3г), и глобула формируется только при больших значениях $\epsilon_{\text{HH}} \sim 10.5$, рис. 3д. Причем даже при столь высоких значениях энергии притяжения ϵ_{HH} глобула имеет форму не жесткого, а гибкого стержня.

Отметим помимо того, что при $r_c = 2-3$ формируются цилиндрические глобулы, в глобулах при

$r_c = 2.0-2.5$ явно просматривается спиральный характер упаковки остова.

Для детальной количественной характеристики внутренней структуры глобул был рассчитан параметр спиральности $\langle \eta \rangle$, определенный как модуль суммы векторных произведений “векторов связи” \mathbf{n}_i между соседними по цепи гидрофобными группами:

$$\langle \eta \rangle = \left| \sum_{i=0}^{N-1} [\mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i+1}] \right|$$

Ясно, что если формируется спиральная глобула, в которой расположение соседних по цепи гидрофобных групп следует закону идеальной спиральной конформации, то суммарный вектор $\sum_{i=0}^{N-1} [\mathbf{n}_i \mathbf{n}_{i+1}]$ будет направлен по оси спирали (в силу симметрии системы все перпендикулярные оси спирали составляющие векторного произведения векторов связи взаимно компенсируются), а его величина (модуль вектора $\langle \eta \rangle$) будет зависеть от параметров спирали, уменьшаясь при вырождении спирали в линию (подробно процедура расчета, смысл и закономерности изменения спирального параметра для идеальных спиралей изложены в работе [10]). В том случае, когда закономерностей в положении гидрофобных групп нет, векторы связи \mathbf{n}_i могут принимать любые значения и направления, и параметр спиральности $\langle \eta \rangle$ близок к нулю.

Зависимости параметра спиральности $\langle \eta \rangle$ от радиуса действия потенциала r_c для цепочки из $N = 128$ звеньев при $\epsilon_{\text{HH}} = 10.5$ представлены на рис. 4. Видно, что при $r_c = 2.5$ параметр спиральности $\langle \eta \rangle$ в несколько раз превосходит значения параметра спиральности $\langle \eta \rangle$ как при больших, так и при меньших значениях r_c , поскольку при высоких значениях r_c не формируются спиральные конформации, а при $r_c = 2$ и $\epsilon_{\text{HH}} = 10.5$ глобула весьма изогнута, что приводит к взаимной компенсации компонентов векторного произведения.

Таким образом, визуальный анализ и анализ параметра спиральности $\langle \eta \rangle$ показал, что при меньших радиусах действия потенциала, а именно при $r_c \leq 2.5$, действительно формируются равновесные цилиндрические глобулы с локальным спиральным порядком. Однако, если $r_c = 2$, то об-

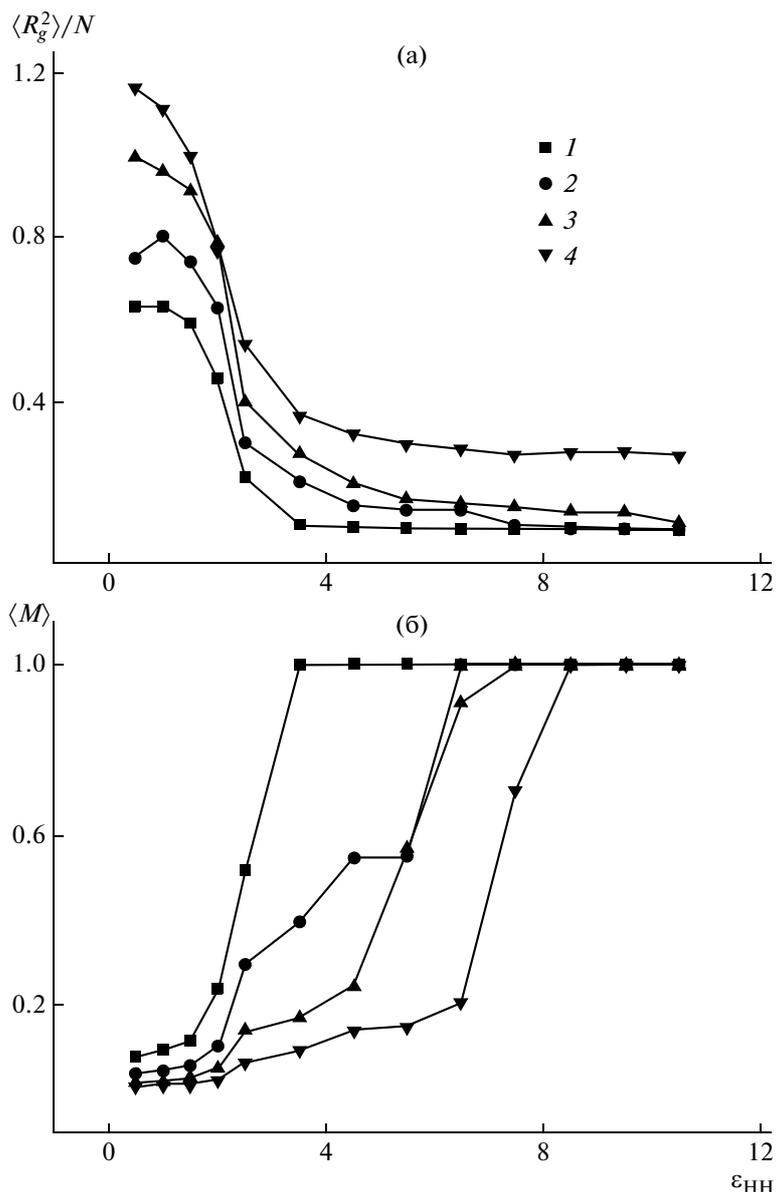


Рис. 5. Зависимости радиуса инерции цепи R_g и среднего агрегационного числа $\langle M \rangle$ от энергии ϵ_{HH} при $r_c = 2.5$ и $N = 32$ (1), 64 (2), 128 (3), 256 (4).

разование таких глобул, особенно при больших степенях полимеризации, происходит при очень высоких значениях ϵ_{HH} , поэтому далее подробно изучили случай $r_c = 2.5$ для различных значений степени полимеризации макромолекулы N .

На рис. 5 представлены зависимости средне-квадратичного радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle$, нормированного на степень полимеризации макромолекулы N , и среднего агрегационного числа $\langle M \rangle$ от качества растворителя ϵ_{HH} при $r_c = 2.5$ и разных

значениях степени полимеризации макромолекулы N .

Видно, что резкое изменение размеров макромолекулы при всех исследованных степенях полимеризации N происходит при приблизительно одинаковых значениях ϵ_{HH} . Резкое сокращение размеров макромолекулы обусловлено формированием ожерельеподобной конформации: чем длиннее цепь, тем больше бусинок в этом “ожерелье”. Приведенные результаты подтверждены также визуальным анализом (рис. 6а и 6б). По ме-

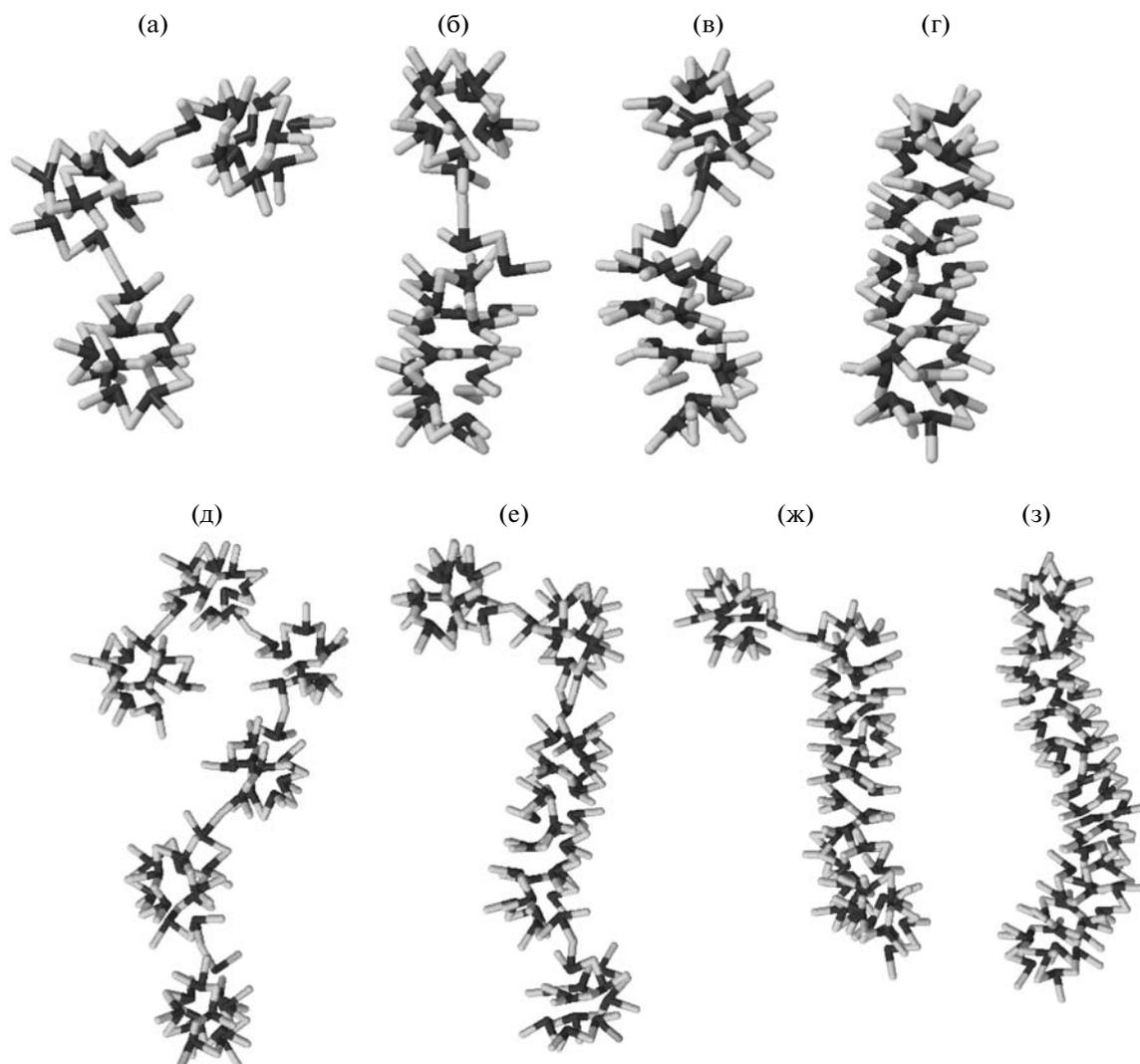


Рис. 6. Мгновенные снимки ожерельеподобных конформаций цепи длиной $N = 64$ при $\epsilon_{\text{HH}} = 3.5$ (а), 4.5 (б), 5.5 (в), 6.5 (г) и цепи длиной $N = 128$ при $\epsilon_{\text{HH}} = 3.5$ (д), 4.5 (е), 5.5 (ж), 6.5 (з).

ре дальнейшего увеличения параметра взаимодействия ϵ_{HH} бусинки-мицеллы сближаются и укрупняются (рис. 6б, 6в, 6е, 6ж). Как было сказано выше, при слиянии бусинок не происходит перераспределения звеньев и видно, что при этом не изменяются поперечные размеры бусинок-мицелл, а в макромолекуле сосуществуют сферические и цилиндрические мицеллы. Видно также (рис. 5б), что чем больше N , тем при больших ϵ_{HH} формируется глобула, т.е. агрегационное число $\langle M \rangle$ становится равным единице.

Зависимость среднего квадратичного радиуса инерции $\langle R_g^2 \rangle$ глобул при $\epsilon_{\text{HH}} = 10.5$ от степени полимеризации макромолекулы N представлена на

рис. 7. В случае коротких цепей ($N < 128$) зависимость среднего квадратичного радиуса инерции имеет вид $\langle R_g^2 \rangle \sim N^{1.2}$, при больших степенях полимеризации ($N > 128$) — $\langle R_c^2 \rangle \sim N^{1.93}$. При малых степенях полимеризации форма глобул близка к эллиптической; для конформаций такой формы характерна зависимость радиуса инерции от длины цепи $\langle R_c^2 \rangle \sim N$. В частности, имея эллиптическую симметрию, такой зависимостью обладают идеальные гауссовы клубки. При степенях полимеризации больших $N = 128$ формируются цилиндрические глобулы, для которых характерна зависимость $\langle R_c^2 \rangle \sim N^2$.

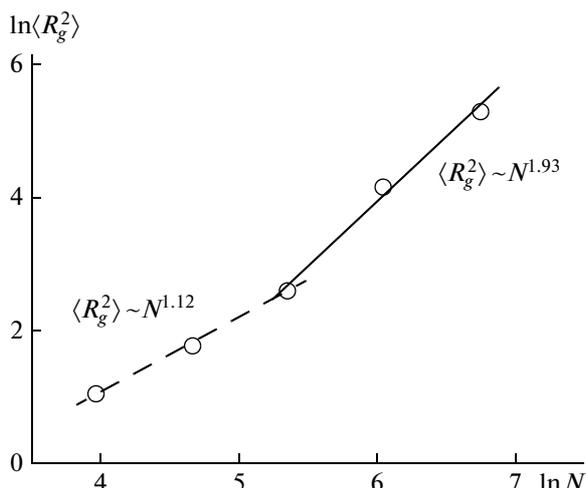


Рис. 7. Зависимость радиуса инерции цепи R_g от степени полимеризации цепи N для глобул, полученных при значении энергетического параметра $\epsilon_{HH} = 10.5$.

На рис. 8 приведена зависимость параметра спиральности $\langle \eta^2(m) \rangle$ начального участка цепи из $2m$ мономерных звеньев от номера m пары векторов связи для $N = 128$. Видно, что с увеличением номера пары m параметр спиральности $\langle \eta^2(m) \rangle$ может как расти, так и уменьшаться. Изменение характера функции $\langle \eta^2(m) \rangle$ (увеличение, убывание) соответствует смене направления закрутки спирали. Видно, что спираль, как правило, является правозакрученной, но имеются небольшие

участки (от 25 до 30, от 37 до 39 мономерного звена и т.д.), где спираль меняет направление и становится левозакрученной. Также видно, что спиральная структура нарушена вблизи концевых звеньев макромолекулы. При значениях $m = 1-20$, а также при $m = 55-64$ параметр спиральности не возрастает. Нарушение спиральной структуры в этих областях можно объяснить более высокой энтропией участков цепи, близких к концевым звеньям. Впрочем, отметим, что параметр спиральности, сильно зависящий от многих параметров, является скорее качественной, чем количественной характеристикой. В проведенных независимых компьютерных экспериментах по получению спиральных конформаций значения параметра спиральности $\langle \eta \rangle$ для макромолекулы из $N = 128$ изменялись в пределах 10–15, в то время как для неспиральных глобул наблюдали значения $\langle \eta \rangle \sim 5$.

При детальном рассмотрении мгновенных снимков глобулярных и ожерельеподобных конформаций можно заметить зигзагообразный локальный порядок упаковки остова. Для количественной оценки данного явления нами были построены гистограммы углов β между соседними по цепи векторами связи. Пример гистограммы приведен на рис. 9. На гистограмме существует ярко выраженный максимум при $\cos \beta \sim -0.5$, при этом угол $\beta \sim 60^\circ$. Это означает, что соседние век-

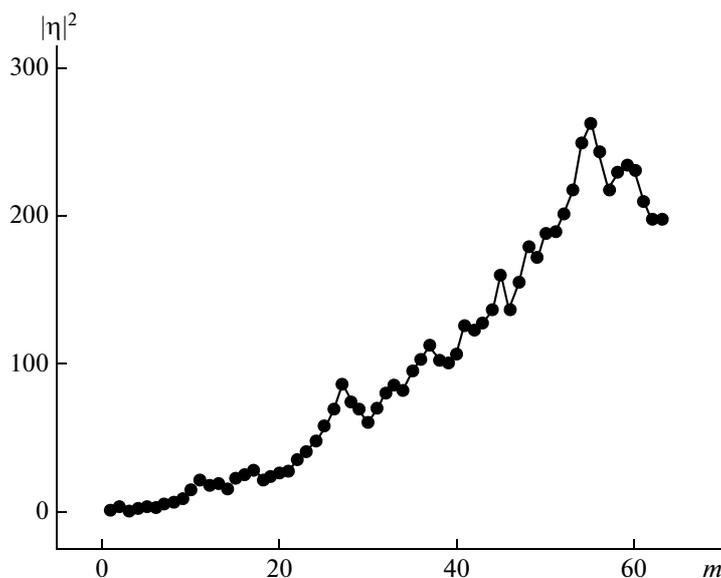


Рис. 8. Зависимость параметра спиральности $\langle \eta(m) \rangle$ начального участка цепи из $2m$ звеньев от номера пары звеньев m для спиральных глобул при $N = 128$, $\epsilon_{HH} = 10.5$, $r_c = 2.5$.

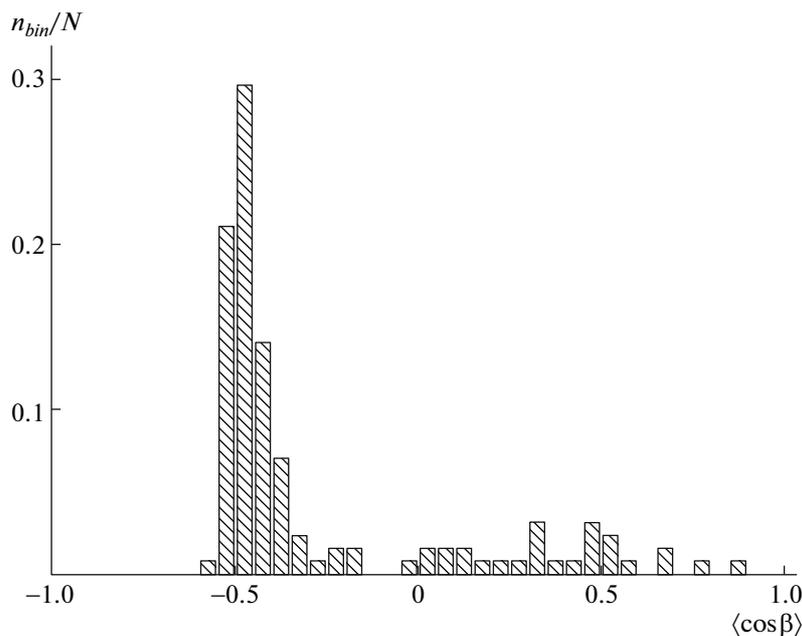


Рис. 9. Гистограмма косинуса угла β между соседними по цепи векторами связи для глобулы из $N = 128$ звеньев при $\epsilon_{HH} = 10.5$ и $r_c = 2.5$. n_{bin}/N – число попаданий среднего значения косинуса β в соответствующий бин гистограммы, отнесенное к степени полимеризации цепи.

торы связи ориентируются по отношению друг к другу преимущественно под одинаковыми углами. Такая упаковка остова молекулы обусловлена внутримолекулярной сегрегацией звеньев Н и Р остова, а характерное значение угла обусловлено тем, что соседние по цепи гидрофобные звенья остова вследствие сильного притяжения сближаются на минимальное возможное расстояние и выталкивают гидрофильные звенья остова на периферию глобулы, позволяя им экспонироваться непосредственно в растворитель и экранировать гидрофобные группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом компьютерного моделирования были исследованы конформационные свойства макромолекул, состоящих из амфифильных и гидрофильных звеньев, при различных значениях радиуса действия потенциала, задающего гидрофобные и гидрофильные взаимодействия и различных степенях полимеризации макромолекулы.

Переход клубок–глобула, индуцированный увеличением притяжения между гидрофобными звеньями, в исследованных макромолекулах проходит через стадию образования ожерельеподоб-

ной конформации, представляющей собой внутримолекулярные агрегаты – мицеллы, связанные нитью.

Коллапс системы в ожерельеподобную конформацию для всех значений радиуса действия потенциала и степеней полимеризации цепи происходит приблизительно при одинаковых значениях энергии ϵ_{HH} , характеризующей меру притяжения гидрофобных звеньев и эффективное качество растворителя. Тогда как энергия, при которой из ожерельеподобной структуры формируется единая глобула, с увеличением степени полимеризации цепи смещается в область больших значений ϵ_{HH} , более плохого растворителя, и немонотонно зависит от радиуса действия потенциала.

Порядок упаковки цепи в глобуле существенно зависит от радиуса действия потенциала. Если радиус действия r_c потенциала, описывающего энергетические взаимодействия, велик, формируются эллипсоидальные глобулы. Если r_c относительно мал (в исследованном нами случае $r_c = 2.5$) формируются цилиндрические глобулы с локальной спиральной структурой. Радиус инерции таких глобул линейно зависит от степени полимеризации макромолекул, а направления за-

крутки витков спирали нескореллированы, поскольку рассматриваемый сополимер РА не обладает хиральными свойствами, необходимыми для появления преимущественного направления закрутки. Это позволяет нам рассматривать данные конформации как квазиспиральные, в том смысле, что направление закрутки может меняться от витка к витку.

Таким образом, впервые было показано, что последовательное соединение амфифильных и гидрофильных звеньев в макромолекуле способствует появлению равновесных квазиспиральных конформаций. Если проводить грубые минималистские параллели с биологическими макромолекулами, то подобное строение имеют полипептиды, в которых аминокислоты соединены поляризованной пептидной связью, а также хроматин, представляющий собой комплекс макромолекул ДНК и белков-гистонов. Наличие спиральных участков в белках является хорошо известным фактом. Недавние исследования показали, что характер упаковки хроматина можно изменять посредством варьирования свойств или полного удаления гистоновых хвостов [13]. При компактизации хроматина с гистоновыми хвостами (в нашей модели их аналог — боковые гидрофильные группы) образуются спиральные фибриллы, без гистоновых хвостов — неупорядоченные агрегаты. Следует отметить, что в приведенных системах процессы, приводящие к образованию спиральных конформаций, достаточно сложны, и их нельзя свести только лишь к гидрофобно-гидрофильным взаимодействиям. В частности, при образовании α -спиралей в полипептидах важную роль играют внутримолекулярные водородные связи. В случае хроматина мы имеем дело со сложными взаимодействиями гистоновых белков, которые являются сегодня объектом интенсивных исследований.

Тем не менее можно сделать вывод, что сочетание амфифильных и гидрофильных звеньев в одной цепи при короткодействующих потенциалах взаимодействия способствует внутримолекулярному структурированию с квазиспиральным локальным порядком и образованию протяженных фибриллярных структур. Это обстоятельство, по-видимому, иногда используется и в живой природе.

Авторы выражают благодарность профессору К. Йошикаве за плодотворные дискуссии и ценные замечания, а сотрудникам его лаборатории в университете г. Киото за теплый прием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okhapkin I.M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Colloid. Polym. Sci. 2005. V. 284. № 2. P. 117.
2. Okhapkin I.M., Askadskii A.A., Markov V.A., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Colloid. Polym. Sci. 2006. V. 284. P. 575.
3. Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 21. P. 10103.
4. Vasilevskaya V.V., Klochkov A.A., Lazutin A.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5444.
5. Старостина А.А., Клочков А.А., Василевская В.В., Хохлов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1691.
6. Vasilevskaya V.V., Markov V.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 144914.
7. Markov V.A., Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // Polymer Sci. A. 2008. V. 50. № 14. P. 621.
8. Markov V.A., Vasilevskaya V.V., Khalatur P.G., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // Macromol. Symp. 2007. V. 252. P. 24.
9. Vasilevskaya V.V., Markov V.A., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7722.
10. Ermilov V.A., Vasilevskaya V.V., Khokhlov A.R. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 1.
11. Nelson D.L., Cox M.M. // Lehninger Principles of Biochemistry. New York: Worth Publ., 2000.
12. Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. // Физика белка. М.: Книжный дом “Университет”, 2002.
13. Hizume K., Nakai T., Araki S., Prieto E., Yoshikawa K., Takeyasu K. // Ultramicroscopy. 2009. V. 109. № 8. P. 868.
14. Andersen H.C. // J. Comput. Phys. 1983. V. 52. № 1. P. 24.
15. Binder K. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science. Oxford: Oxford Univ. Press, 1995.

УДК 541.64:543(51+54)

КРИТИЧЕСКАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСТА ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ В ЦЕПИ¹

© 2010 г. А. В. Горшков, М. В. Горшков, И. Г. Роздина, И. А. Тарасова,
Н. Н. Филатова, В. В. Евреинов

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

Поступила в редакцию 24.04.2008 г.

Принята в печать 29.10.2009 г.

Рассмотрены возможности метода критической хроматографии макромолекул, дополненного методом масс-спектрометрии, для исследования наиболее сложной характеристики строения макромолекулы – определения места (номера) дефектного звена или функциональной группы в последовательности звеньев цепи. В качестве объектов исследования использованы образцы полиуретанов на основе олигомеров полипропиленоксида. Такие макромолекулы содержат небольшое число уретановых групп в цепи, отличающихся по энергии взаимодействия с поверхностью от основных звеньев цепи. Варьирование молекулярно-массового распределения исходных олигомеров полипропиленоксида позволяет получать линейные макромолекулы полиуретанов с различным расположением уретановых групп в цепи. Критическая хроматография дает возможность разделить макромолекулы, различающиеся количеством уретановых групп и их местом в цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Определение дефектности цепи макромолекулы, т.е. наличия в последовательности составляющих цепь звеньев небольшого количества других мономеров, отличающихся по химическому строению, является одной из важных задач химии полимеров. Обычно различие в химическом строении некоторых звеньев вызвано наличием в них реакционноспособных функциональных групп, специально введенных в процессе синтеза или сформировавшихся случайным образом при иницировании, росте и обрыве цепи. Чаще всего функциональные группы располагаются на концах линейных или разветвленных макромолекул. В последнее время для получения макромолекул сложной структуры или для создания полимерных систем с новыми физико-химическими свойствами возникает необходимость “размещения” функциональных групп (или мономеров с отличными от основных мономеров цепи свойствами) в определенных местах внутри цепи.

Такие макромолекулы, в силу статистического характера протекания реакций полимеризации (в дополнение к ММР) обладают также и распределением по функциональности. Таким образом, ставится задача определять распределения по типу, количеству и расположению функциональных групп в цепи (или, в общем случае, характер их упорядочения в цепи). Эта задача известна в химии высокомолекулярных соединений как проблема РТФ [1]. В отличие от линейного гомополимера, характеристикой образца синтетического полимера даже с небольшим количеством функциональных групп является многомерная поверхность, точки которой – количество макромолекул с фиксированной первичной последовательностью: ММ, количеством функциональных групп и их местом (номером) в цепи. Для простоты будем называть “дефектом” любое отличие в химическом строении звена, вызванное функциональными группами, его модификацией или другими причинами.

В простейшем случае расположения дефектов на концах цепи задача полностью решается применением метода критической хроматографии [2, 3]. Однако, если дефекты располагаются внутри цепи, то решение проблемы РТФ уже сложнее: в критическом режиме объем удерживания зависит как от их общего количества в цепи, так и от расстояний между ними по цепи (корреляционной функции). Такое поведение отражает факт связанности дефектов как бы “невидимой” в кри-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа “Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов”), а также Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-04-01339, 08-04-91121, 09-08-00633) и фонда CRDF (грант RUBI-2909-MO-07).

E-mail: evreinov@polymer.chph.ras.ru (Евреинов Виктор Викторович).

титическом режиме, но конечной цепью. В очень узких порах зависимость от расстояний между дефектами исчезает, и объем удерживания отражает только их общее число в цепи. Здесь столь узкие поры скорее исключение: для обычных экспериментальных ситуаций расстояние между дефектами меньше размера пор. Пространственная корреляция между дефектами в широких порах значительно усложняет общую картину разделения в критическом режиме, но вместе с тем дает возможность исследовать тонкие особенности строения цепи, в частности определить место дефекта в ней.

Другой проблемой при решении этой задачи является необходимость идентификации разделяемых структур цепи. Макромолекулы, различающиеся числом или типом дефектов, наиболее просто идентифицируются всевозможными методами масс-спектрометрии. Наибольшее распространение для исследования полимеров с функциональными группами получил метод MALDI-TOF. Однако для идентификации макромолекул, различающихся по месту дефекта в цепи и имеющих, очевидно, одинаковую массу макромолекулярного иона, простые методы масс-спектрометрии не применимы. Для того чтобы идентифицировать место дефекта в цепи, необходимо применять методы тандемной масс-спектрометрии и использовать целенаправленную фрагментацию цепи.

Развал молекулы на фрагменты и ее идентификация по этим фрагментам — типичная задача масс-спектрометрии. Для макромолекул такой подход имеет важную особенность, порождаемую связанностью одинаковых мономеров в цепь. В отличие от низкомолекулярных соединений, каждое из которых имеет индивидуальное химическое строение, а значит, индивидуальный набор фрагментов, макромолекула представляет собой периодическую структуру, масс-спектр фрагментации которой обычно обладает четко выраженным периодическим характером. В простейшем случае образуется множество фрагментов

$$\{M^+, M^+ - m, M^+ - 2m, \dots, M^+ - nm, \dots\},$$

где M^+ — масса макромолекулярного иона, а m — масса мономера. Если мономер дефектный и содержит, например, функциональную группу, то его масса отличается от массы других мономеров. Следовательно, нарушение периодичности фрагментации при распаде изолированной макромолекулы на некотором шаге n однозначно определяет номер дефектного мономера в цепи.

Идеология, основанная на сочетании метода критической хроматографии и масс-спектрометрии для исследования строения цепи макромолекулы, положена в основу настоящей работы. Инте-

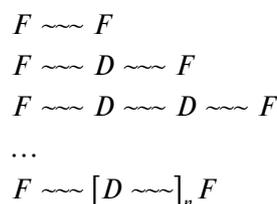
грирование этих методов в рамках единого исследовательского комплекса в общем решает задачу создания абсолютного метода определения первичной структуры макромолекул.

Для демонстрации возможностей такого подхода в качестве объектов исследования были использованы образцы ПУ на основе реакционно-способных олигомеров ППО. Такие образцы, помимо концевых групп —ОН, также содержат несколько дефектов (уретановых групп) в цепи. Задачей исследования ставилось как определение числа таких групп в цепи, так и их характера чередования.

СИНТЕЗ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ВОЗМОЖНЫЕ ТИПЫ СТРУКТУР ЦЕПЕЙ

В качестве стартовых реагентов при синтезе модельных образцов использовались диолы ППО и 4-4'-дифенилметилдиизоцианат (ДФМД). Стартовые диолы имели среднюю молекулярную массу ($M_n = 250, 425, 1025, 2025$ и 4000). Как следовало из хроматографических данных в критическом режиме, а также из их масс-спектров, все диолы имели функциональность, близкую к двум, за исключением образца с $M_n = 4000$, который содержал заметное количество монофункциональных макромолекул типа $\text{HO} \sim \sim \sim \text{CH}=\text{CH}_2$. По этой причине ПУ на основе олигомеров с $M_n = 4000$ не использовались в настоящей работе для проверки соответствия теории и эксперимента. Образец с $M_n = 250$, по сути, представлял смесь образца с $M_n = 425$ и тримера ППО с $M_n = 192$.

Синтез проводили в массе ППО при $T = 50^\circ\text{C}$ в избытке диола (концентрация концевых групп —ОН относилась к концентрации изоцианатных групп как 3 : 1). Реакция в течение 15–18 ч приводит к образованию следующих структур макромолекул:



(F обозначает концевые группы —ОН, а D — уретановые группы).

Поскольку реакция идет в избытке диола, то получаемые образцы содержат в основном остаточный стартовый диол $F \sim \sim F$ и макромолекулы с одной уретановой группой $F \sim \sim D \sim \sim F$. Количество макромолекул с большим числом уретановых групп в цепи экспоненциально мало [1].

Если в качестве стартового диола используются унимодальные ППО с узким ММР, то в получаемых макромолекулах $F \sim D \sim F$ уретановая группа расположена примерно в середине цепи. Макромолекулы типа $F \sim [D \sim]_n F$ имеют приблизительно равномерное распределение уретановых групп по цепи.

Если в качестве стартового диола взять ППО с бимодальной функцией ММР, то равномерность расположения уретановых групп в цепи нарушается. Бимодальное ММР можно получить, смешивая узкие унимодальные исходные ППО разной ММ. В этом случае даже макромолекулы с единственной уретановой группой в цепи имеют три типа структуры, отражающие соединения коротких и длинных цепей:



Эти структуры были синтезированы для смеси ППО с $M_n = 250$ и 1025 . При этом необходимо отметить, что средний размер макромолекул $F \sim D \sim \sim F$ с асимметричным расположением уретановой группы в таких образцах близок к размеру макромолекул с симметричным расположением уретановой группы $F \sim D \sim F$, получаемых из унимодальных ППО с $M_n = 425$.

Таким образом, синтезированные образцы имеют макромолекулы с существенно различным положением дефектов в цепи, что позволяет оценить возможность разделения таких структур в критическом режиме как по количеству дефектов, так и по их месту в цепи.

Для оценки энергии взаимодействия уретановых групп с поверхностью был синтезирован также их низкомолекулярный аналог на основе ДФМД и *n*-бутанола.

МОДЕЛЬ РАЗДЕЛЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ С ДЕФЕКТОМ В ЦЕПИ

Для того чтобы разобраться со всем многообразием структур модельных макромолекул, необходимо привлечь модель хроматографического разделения. К настоящему времени показано, что модель адсорбции гауссовой цепи (или цепи случайных блужданий) в щелеобразной поре, дополненная корреляционными соотношениями, позволяющими связать энергию адсорбции с химическим строением цепи и функциональной группы [3], достаточно хорошо соответствует большинству экспериментальных данных. В рамках такой одномерной модели коэффициент раз-

деления K_d для цепи с несколькими дефектами типа $F \sim [D \sim]_n F$ представляется в виде

$$\begin{aligned} K_d &= \frac{1}{D} \int_0^D Z_N(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) dx_i = \\ &= \frac{1}{D} \int_0^D \prod_{i=1}^{n+1} Z_{L_i}(x_i, x_{i+1}) dx_i \end{aligned} \quad (1)$$

где $Z_{L_i}(x_i, x_{i+1})$ — статистическая сумма линейной цепи степени полимеризации (длины) L_i , связывающей дефекты в точках x_i и x_{i+1} . В широких порах размер макромолекулы много меньше размера пор D , и уравнение (1) упрощается: достаточно лишь рассмотреть положение первого дефекта в половине пространства поры, а интегрирование по положениям остальных распространить от нуля до бесконечности:

$$K_d = \frac{2}{D} \int_0^{D/2} dx_1 \int_0^{\infty} \prod_{i=1}^{n+1} Z_{L_i}(x_i, x_{i+1}) dx_i \quad (2)$$

В критических условиях статистическая сумма однородной макромолекулы $Z_{L_i}(x_i, x_{i+1})$ вблизи адсорбционной поверхности элементарно выражается [4] через статистические суммы в неограниченном пространстве двух гауссовых цепей, одна из которых начинается в точке x_i , а другая — в ее зеркальном изображении в адсорбционной плоскости $-x_i$:

$$\begin{aligned} Z_{L_i}(x_i, x_{i+1}) &= \\ &= \sqrt{\frac{3}{2\pi a^2 L_i}} \left(\exp\left(-\frac{3(x_{i+1} - x_i)^2}{2a^2 L_i}\right) + \exp\left(-\frac{3(x_{i+1} + x_i)^2}{2a^2 L_i}\right) \right) \end{aligned} \quad (3)$$

Интегрирование уравнения (2) с учетом уравнения (3) приводит к очевидному результату $K_d = 1$ для однородной макромолекулы в критической точке независимо от ее длины.

Наличие дефектов в уравнении (2) учитывается введением больцмановских множителей $e^{\Delta\epsilon_F(x_i)}$ и $e^{\Delta\epsilon_D(x_i)}$, где $\Delta\epsilon_F(x_i)$ и $\Delta\epsilon_D(x_i)$ — разность в энергии взаимодействия с поверхностью соответственно группы —ОН или уретановой группы и звеньев цепи ППО:

$$K_d = \frac{2}{D} \int_0^{D/2} e^{\Delta\epsilon_F(x_i)} dx_1 \int_0^{\infty} \prod_{i=1}^{n+1} Z_{L_i}(x_i, x_{i+1}) e^{\Delta\epsilon_{i+1}(x_{i+1})} dx_i \quad (4)$$

В общем случае необходимо учитывать, что дефекты могут различаться и по энергии взаимодействия, однако для простоты будем считать, что все дефекты (уретановые группы) идентичны, но их энергия адсорбции отличается от энергии адсорбции концевых групп —ОН. В большинстве экспериментальных случаев различия во взаимодействии дефекта и звена имеют локальный ха-

ракти и проявляются только вблизи поверхности, так что больцмановский фактор можно представить в виде (см. работу [5]):

$$e^{\Delta \varepsilon_i(x_i)} \approx 1 + \beta_i \delta(x_i) \quad (5)$$

$$\beta_i = a(e^{\Delta \varepsilon_i} - 1) = a\sigma_i$$

Здесь $\Delta \varepsilon_i$ – разность энергии взаимодействия при замене контакта звено–поверхность на контакт дефект–поверхность, a – масштабный фактор, имеющий размерность длины и по порядку величины совпадающий с размером звена макромолекулы. Поскольку в критической точке энергия взаимодействия звена крайне незначительна (порядка $\sim kT$), то с хорошей точностью $\Delta \varepsilon$ можно отождествить с энергией адсорбции собственно дефекта, “вырезанного” из цепи. Величина $\Delta \varepsilon$ может быть экспериментально определена из хроматограмм низкомолекулярных аналогов, имеющих близкое к дефекту химическое строение.

С учетом уравнения (5) для коэффициента распределения получим

$$K_d = \frac{2}{D} \int_0^{D/2} (1 + a\sigma_F \delta(x_i)) dx_1 \times \prod_{i=1}^{n+1} Z_{L_i}(x_i, x_{i+1}) (1 + a\sigma_{i+1} \delta(x_{i+1})) dx_i \quad (6)$$

Интегрирование уравнения (6) дает точные выражения для K_d в широких порах в критических условиях. Например, для равномерного распределения дефектов, отстоящих друг от друга на расстоянии L , получаем

$$K_d(F, F) = 1 + \frac{4a\sigma_F}{D} + \frac{2a\sigma_F^2}{D} \sqrt{\frac{6}{\pi L}}$$

$$K_d(F, D, F) = 1 + \frac{2a(2\sigma_F + \sigma_D)}{D} + \frac{2a}{D} \sqrt{\frac{6}{\pi L}} \left(\sigma_F^2 \sqrt{\frac{1}{2}} + 2\sigma_F \sigma_D \right) + \frac{2a\sigma_F^2 \sigma_D}{D} \frac{6}{\pi L}$$

$$K_d(F, D, D, F) = 1 + \frac{4a(\sigma_F + \sigma_D)}{D} + \frac{2a}{D} \sqrt{\frac{6}{\pi L}} \left(\sigma_F^2 \sqrt{\frac{1}{3}} + 2\sigma_F \sigma_D \left(\sqrt{\frac{1}{2}} + 1 \right) \right) + \frac{4a}{D} \frac{6}{\pi L} \left(\sigma_F^2 \sigma_D \sqrt{\frac{1}{2}} + \sigma_F \sigma_D^2 \right) + \frac{2a\sigma_F^2 \sigma_D^2}{D} \left(\frac{6}{\pi L} \right)^{3/2} \quad (7)$$

Физический смысл уравнений (7) очевиден: они описывают взаимодействие с поверхностью однородной цепи, дополненное одно-, двух-, n -частичными взаимодействиями дефектов с поверхностью. Обобщения на случай большего количества дефектов, а также на случай их неравномерного расположения в цепи выписываются автоматически.

В том случае если расстояние между дефектами в клубке становится больше размера поры, то корреляции в их расположении за счет связанности цепью разрушаются, зависимость адсорбционных свойств от места дефектов в цепи исчезает и определяется только их общим числом n :

$$K_d = \left(1 + \frac{2a\sigma_F}{D} \right)^2 \left(1 + \frac{2a\sigma_D}{D} \right)^n \quad (8)$$

В дальнейшем в основном нас будут интересовать макромолекулы типа $F \sim D \sim F$ с одним дефектом в цепи. Если общая длина макромолекулы L , а расстояние дефекта от какой-либо концевой группы L_1 , то для K_d получим:

$$K_d(F, D, F) = 1 + \frac{2a(2\sigma_F + \sigma_D)}{D} + \frac{2a}{D} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \left(\sigma_F^2 \sqrt{\frac{1}{L}} + \sigma_F \sigma_D \left(\sqrt{\frac{1}{L_1}} + \sqrt{\frac{1}{L - L_1}} \right) \right) + \frac{2a\sigma_F^2 \sigma_D}{D} \frac{6}{\pi} \sqrt{\frac{1}{L_1(L - L_1)}} \quad (9)$$

Как следует из уравнения (9), K_d явным образом зависит от места дефекта в цепи. Таким образом, макромолекулы, имеющие одинаковую структуру и длину, но разное положение дефекта в цепи, в критическом режиме могут разделяться.

Рассмотрим две макромолекулы с разным расположением дефекта в цепи в точках L_1 и L_2 . Такие макромолекулы можно получить друг из друга перестановкой двух звеньев – дефекта и основного звена цепи. Определим разность коэффициентов удерживания таких макромолекул:

$$\Delta K_d = \frac{2a\sigma_D}{D} \times \left(\left(\sigma_F \sqrt{\frac{6}{\pi}} \right) \left(\sqrt{\frac{1}{L_1}} + \sqrt{\frac{1}{L - L_1}} - \sqrt{\frac{1}{L_2}} - \sqrt{\frac{1}{L - L_2}} \right) + \left(\sigma_F \sqrt{\frac{6}{\pi}} \right)^2 \left(\sqrt{\frac{1}{L_1(L - L_1)}} - \sqrt{\frac{1}{L_2(L - L_2)}} \right) \right) \quad (10)$$

Несмотря на кажущуюся громоздкость уравнения (10), оно имеет чрезвычайно простую интерпретацию: выражение в скобках есть разложение в ряд по степеням σ_F , каждый член которого описывает влияние перестановки на одночастичное и двухчастичное взаимодействие с поверхностью других, отличных от основных, звеньев цепи (в данном случае концевых групп). Несложно обобщить это выражение для произвольного числа функциональных групп в цепи, их энергии адсорбции, расположения, т.е. для произвольного гетерополимера [6].

Введем величину $\Delta L = |L_2 - L_1|$ – расстояние по цепи между переставляемыми звеньями. Из уравнения (10) следует, что влияние перестановки на взаимодействие макромолекулы с поверхностью

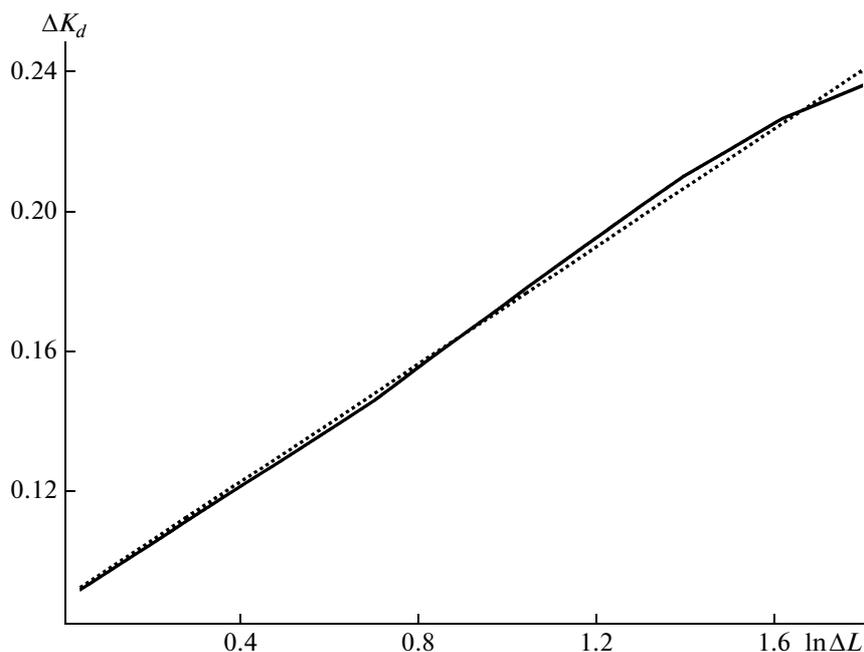


Рис. 1. Изменение коэффициента распределения ΔK_d от расстояния по цепи ΔL между переставляемыми дефектом и звеном цепи. Сплошная линия – расчет по уравнению (10), пунктирная линия – логарифмическая аппроксимация.

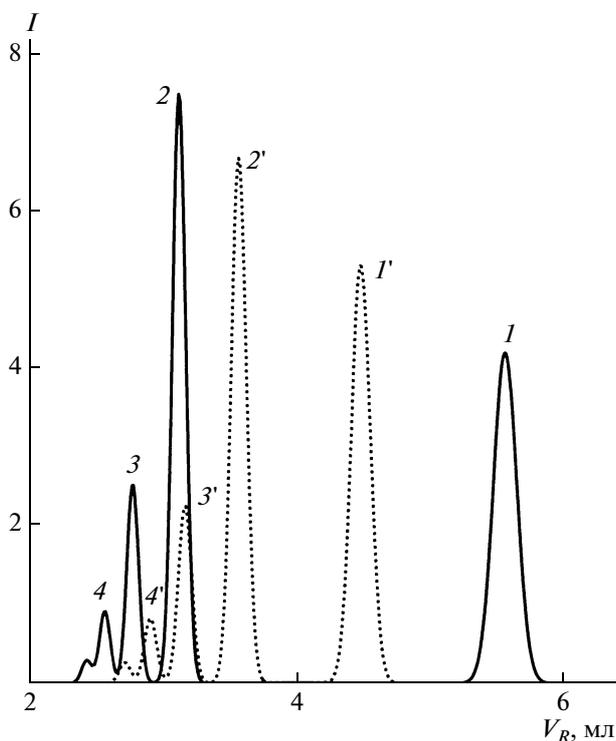


Рис. 2. Модельные хроматограммы линейных ПУ, полученных из унимодальных монодисперсных стартовых диолов степени полимеризации $n = 15$ (сплошная линия) и $n = 3$ (пунктирная линия). Цифрами обозначены структуры: остаточный диол $F \sim F$ (1, 1'), $F \sim D \sim F$ (2, 2'), $F \sim D \sim D \sim F$ (3, 3') и $F \sim D \sim D \sim D \sim F$ (4, 4').

возрастает с увеличением расстояния ΔL между переставляемыми звеньями пропорционально $\sim \ln(\Delta L)$ (рис. 1), что следует из общей теории адсорбции гетерополимеров, моделируемых гауссовой цепью [6]. С учетом симметрии рассматриваемых макромолекул, максимальная разница достигается при перестановке дефекта из середины цепи со звеном вблизи одного из концов.

Рассмотрим насколько значительны эти эффекты. В представленном ниже эксперименте концевые группы $-OH$ сильно адсорбируются в критических условиях для ППО, в то время как средние уретановые группы испытывают отгаливание. Для оценки примем $\sigma_F = 3.5$, $\sigma_D = -0.65$, а также $D = 100 \text{ \AA}$, $a = 10 \text{ \AA}$. Степень полимеризации стартового диола ППО $L = 3 \dots 15$. Тогда для ПУ с несколькими группами в цепи в соответствии с уравнением (7) получим хроматограмму, представленную на рис. 2. На этой модельной хроматограмме для простоты ММР диола предполагается унимодальным $M(n) = \delta(n - 15)$ с длиной цепи $n = 15$. Ширина пика определяется только эффективностью хроматографической колонки, типичная величина которой принята равной 4000. Ясно, что в реальном случае такая “идеализированная” хроматограмма будет “размыта” ММР диола, которое приводит к распределению по месту уретановых групп в цепи.

Как и следовало ожидать, включение отгаливающих от поверхности дефектов в цепь умень-

шает объем удерживания ПУ по сравнению со стартовым диолом, причем уменьшение зависит от числа дефектов в цепи. На первый взгляд вид хроматограммы на рис. 2 похож на обычную хроматограмму в эксклюзионном режиме для линейных ПУ, отражающую их полимодальное ММР. Однако механизм разделения в рассматриваемом случае совсем другой. Проще всего это заметить, если построить модельную хроматограмму для более короткого унимодального диола $M(n) = \delta(n - 3)$. Несмотря на то что получающиеся из такого диола ПУ гораздо короче, они выходят раньше. Таким образом, разделение отражает не только общую длину макромолекул и число уретановых групп, но и “расстояния” между адсорбирующимися и отталкивающимися от поверхности группами, в общем случае их пространственную корреляционную функцию.

Рассмотрим ПУ, получающиеся из бимодального стартового диола с распределением $M(n) = \delta(n - 3) + \delta(n - 15)$. Ограничимся только макромолекулами с одной уретановой группой в цепи. Такие макромолекулы могут быть трех типов, образуемых двумя короткими, двумя длинными и коротким и длинным диолами (рис. 3). При этом макромолекулы, образованные коротким и длинным диолами, имеют длину, близкую к таковой для макромолекул, образующихся из унимодального диола с $n = 9$. Поскольку положение уретановой группы в цепи для этих макромолекул различно, то они, как видно на рис. 3, имеют разные объемы удерживания, следовательно, могут быть разделены. С учетом ММР картина, однако, не будет столь простой: в этом случае можно говорить лишь о сдвиге объемов удерживания макромолекул с разным местом дефекта в цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для экспериментальной проверки изложенной выше теории были исследованы синтезированные модельные ПУ. Критические условия для ППО соответствуют на колонке с силикагелем с размером пор 100 \AA составу растворителя 30% МЭК/70% гексан при комнатной температуре. Хроматограммы ПУ, полученных на основе унимодальных диолов ППО с $M_n = 250$ и 1025 , приведены на рис. 4. Как можно заметить, эти хроматограммы (с учетом их дополнительной “размытости” из-за ММР) в точности соответствуют модельным хроматограммам на рис. 2. Пики на хроматограммах однозначно интерпретируются как макромолекулы, содержащие ноль, одну, две уретановые группы в цепи. Дополнительным подтверждением этого являются их масс-спектры (рис. 5), которые представляют собой несколько “смещенных” на массу уретановой группы функ-

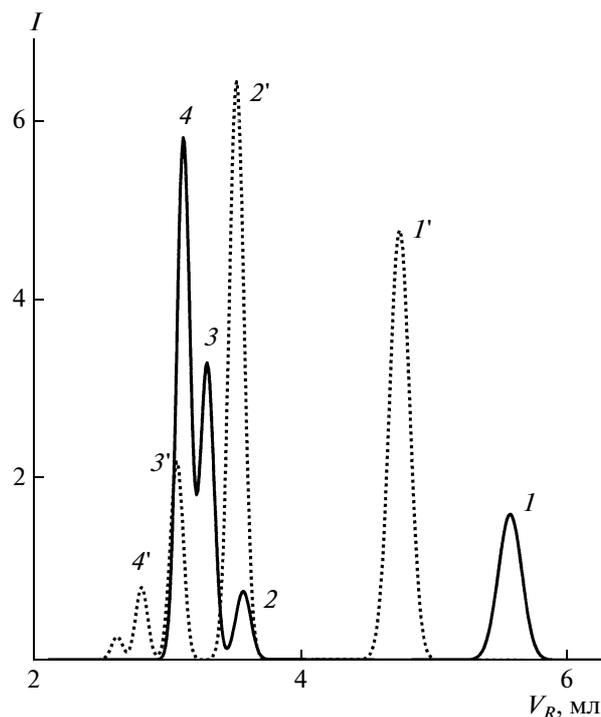


Рис. 3. Модельные хроматограммы линейных ПУ, полученных из бимодального стартового диола с $M(n) = \delta(n - 3) + \delta(n - 15)$ (сплошная линия) и унимодального диола с $n = 9$ (пунктирная линия). Цифрами обозначены структуры: остаточный диол $F \sim F$ (1, 1'), $F \sim D \sim F$ (2), $F \sim D \sim D \sim F$ (3) и $F \sim D \sim F$ (4), полученные из бимодального диола; $F \sim D \sim F$ (2'), $F \sim D \sim D \sim F$ (3') и $F \sim D \sim D \sim D \sim F$ (4'), полученные из унимодального диола.

ций ММР. Зависимость разделения от ММ стартового диола также соответствует представленной выше картине.

Рассмотрим теперь ПУ, полученный из диола с бимодальным распределением (из смеси диолов ППО с $M_n = 250$ и 1025), рис. 6. В макромолекулах ПУ, получаемых из таких диолов, уретановая группа смещена в сторону одной из концевых групп. Хроматограмма ПУ из смесового диола размыта ММР, и макромолекулы со смещенной уретановой группой сложно выделить в виде отдельного пика. Тем не менее сравнение их объема удерживания с объемом удерживания макромолекул уретанов из диола с $M_n = 425$ с расположением уретановой группы примерно в центре показывает их различие. Это различие находится в полном соответствии с рассмотренной выше теорией. По порядку величины изменение объема удерживания при перестановке уретановой группы из середины цепи ближе к одному из концов согласуется с уравнением (10).

Для доказательства того, что в макромолекулах ПУ, получаемых из диолов с $M_n = 250$ и 1025 , уретановая группа в среднем смещена в сторону кон-

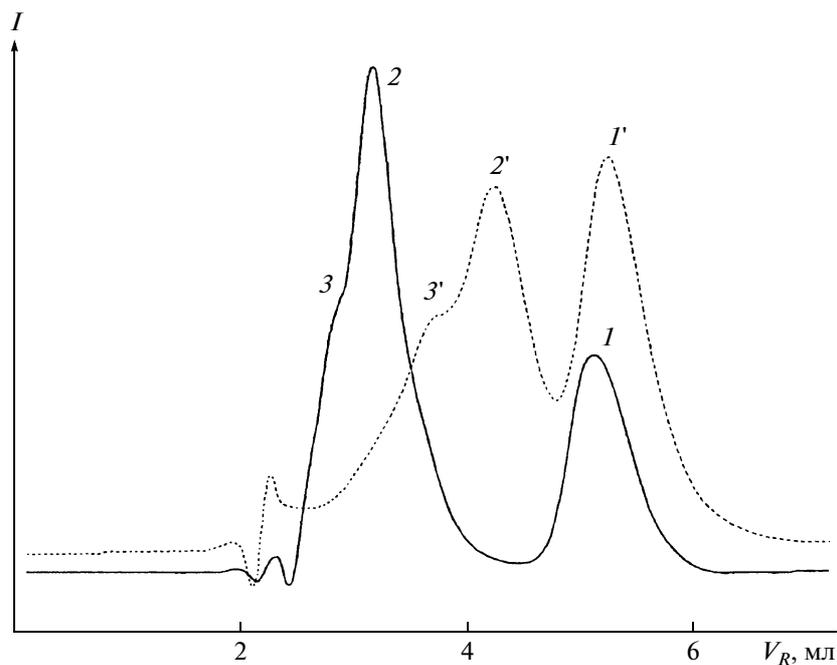


Рис. 4. Хроматограммы ПУ, синтезированных на основе ППО с $M_n = 1025$ (сплошная линия) и $M_n = 250$ (пунктирная линия). Цифрами обозначены структуры: остаточный диол $F\sim\sim F$ (1, 1'), $F\sim D\sim F$ (2, 2') и $F\sim D\sim D\sim F$ (3, 3'). Условия разделения: колонка Zorbax SIL Golden 6.2 \times 80 мм, подвижная фаза 30% МЭК/70% гексан, скорость 1 мл/мин, $T = 35^\circ\text{C}$.

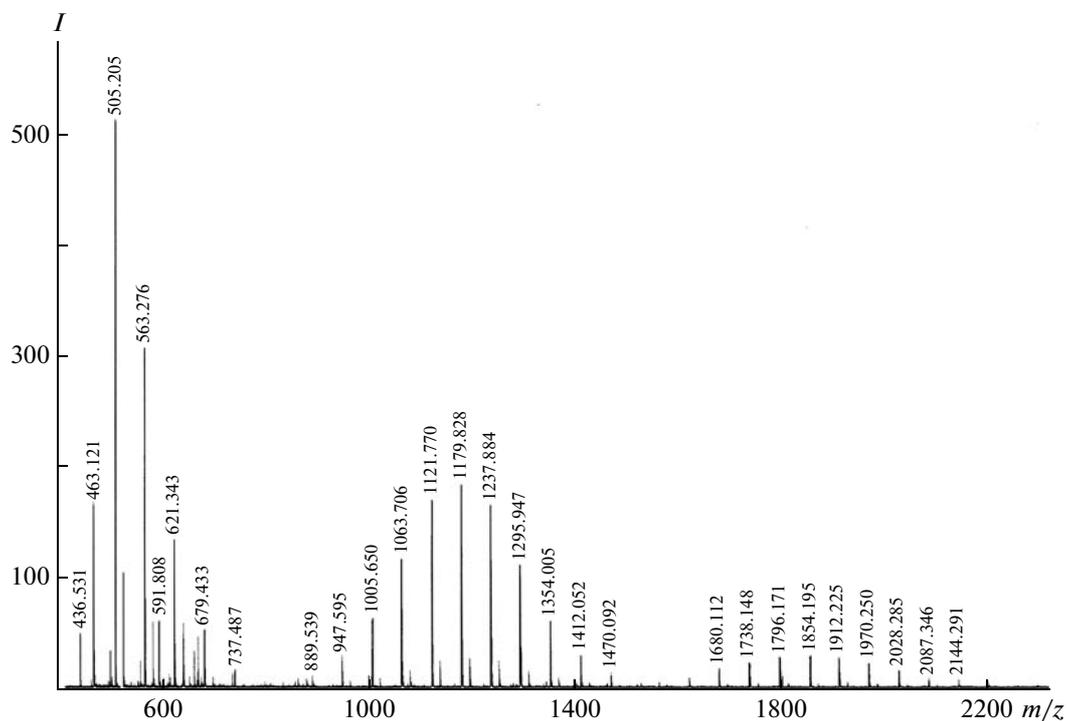


Рис. 5. Масс-спектр MALDI-TOF полиуретана, синтезированного из ППО с $M_n = 425$. Диапазон масс 505–737 с общей формулой $58n + 18 + \text{Na}^+$ относится к стартовому ППО, 947–1412 с общей формулой $58n + 286 + \text{Na}^+$ – ПУ с одной уретановой группой, 1680–2087 с общей формулой $58n + 554 + \text{Na}^+$ – ПУ с двумя группами. Спектры получены на приборе Bruker Autoflex II, ускоряющее напряжение 20 кВ, азотный лазер 337 нм, рефлектрон, матрица не использовалась.

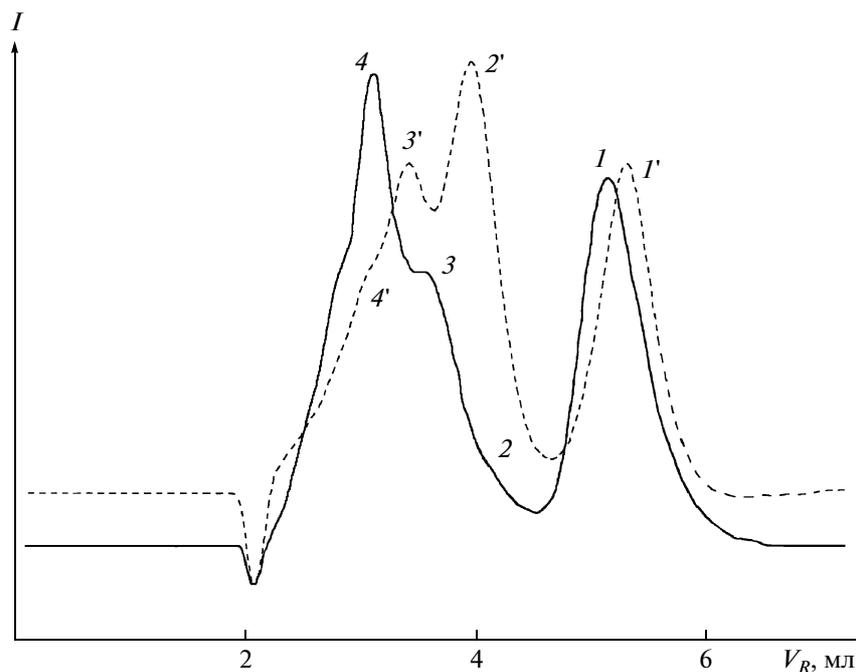


Рис.6 Хроматограммы ПУ, полученные из смеси ППО с $M_n = 250$ и 1025 (сплошная линия), а также из ППО с $M_n = 425$ (пунктирная линия). Цифрами обозначены структуры: остаточный диол $F\sim\sim F$ (1, 1'), $F\sim\sim D\sim\sim F$ (2), $F\sim D\sim\sim F$ (3) и $F\sim D\sim F$ (4), полученные из бимодального диола $F\sim D\sim F$ (2), $F\sim D\sim D\sim F$ (3') и $F\sim D\sim D\sim D\sim F$ (4), полученные из унимодального диола. Условия разделения: колонка Zorbax SIL Golden 6.2×80 мм, подвижная фаза 30% МЭК/70% гексан, скорость 1 мл/мин, $T = 35^\circ\text{C}$.

цевой группы, была сделана попытка использования фрагментации выделенных макромолекулярных ионов (использовался метод PSD, post source decay, реализованный в спектрометре MALDI-TOF) и определения последовательности мономеров в цепи. Однако для исследованных ПУ это оказалось невозможным по двум причинам. Во-первых, выделенные ионы строго фиксированной массы с одной уретановой группой в действительности имеют распределение этой группы вблизи конца или вблизи середины цепи. Таким образом, спектры фрагментации макромолекул с разным расположением уретановой группы накладываются, и даже качественно определить преимущественное расположение дефекта в цепи оказывается крайне затруднительным. Во-вторых, спектр фрагментов макромолекул ПУ в основном содержит массы ионов типа $\{M - n \cdot m - 2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, и в силу случайных причин масса диизоцианата, использовавшегося в работе, оказалась кратной массе мономера ППО за вычетом двух молекул воды. Тем самым фрагментация исследованных макромолекул не позволяет идентифицировать место уретановой группы в цепи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований показано, что хроматография макромолекул вблизи критической точки адсорбции позволяет увидеть весьма тонкие различия в строении цепи. В частности, принципиально возможным оказывается определение места “дефектного” звена в цепи, а также характера распределения адсорбирующихся или отталкивающихся от поверхности звеньев с функциональными группами. Вместе с тем следует отметить, что для макромолекул синтетических полимеров эти тонкие характеристики строения цепи имеют статистический характер. Даже в случае изолированного точечного дефекта он никогда не имеет определенного места в цепи, что создает дополнительные серьезные сложности как для критической хроматографии, так и для масс-спектрометрии.

Существуют, однако, макромолекулы-биополимеры, для которых определение точного места какого-то аминокислотного остатка или перестановка двух остатков в цепи могут оказаться чрезвычайно важными. В биополимерах отсутствует ММР, так что исследование последовательности остатков в цепи принципиально проще. Для исследования последовательности биополимер должен быть “развернут” в конфигурацию клубка. Применение критической хроматографии для решения этих задач, в сочетании с другими метода-

ми исследований, нам представляется весьма плодотворным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционно-способные олигомеры. М.: Химия, 1985.
2. *Горшков А.В., Евреинов В.В., Энтелис С.Г.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 3. С. 632.
3. *Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V.* // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 76. P. 129.
4. *Eisenriegler E., Kremer K., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 6296.
5. *Lifshits I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Rev. Mod. Phys. 1978. V. 50. № 3. P. 684.
6. *Обухов С.П.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1987. Т. 93. № 6. С. 1973.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2010, том 52, № 3, с. 487–497

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):542.952

ПСЕВДОЖИВАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ S,S'-бис-(МЕТИЛ-2-ИЗОБУТИРАТ)ТРИТИОКАРБОНАТА¹

© 2010 г. Е. В. Черникова*, П. С. Терпугова*, А. А. Баскаков*,
А. В. Плуталова*, Е. С. Гарина*, Е. В. Сивцов**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Поступила в редакцию 11.02.2009 г.

Принята в печать 01.06.2009 г.

Изучены закономерности полимеризации ММА в присутствии симметричного тритиокарбоната – агента обратимой передачи цепи. Показано, что процесс протекает по двустадийному псевдоживому радикальному механизму. Полимерный агент обратимой передачи цепи оказался более эффективным, чем низкомолекулярный. Использование полимерного агента обратимой передачи цепи позволило получить узкодисперсные гомополимеры ПММА и блок-сополимеры на его основе с контролируемой ММ. Оба агента передачи цепи практически не влияют на начальную скорость полимеризации, но позволяют ослабить или подавить гель-эффект на глубоких конверсиях.

ВВЕДЕНИЕ

Контролируемый синтез полимеров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, а также сополимеров с регулируемым строением цепи и низкой композиционной неоднородностью остается приоритетным направлением современной полимерной химии. В последние годы большое внимание исследователей привлекает псевдоживая радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединение–фрагментация (ОПЦ), которая дает возможность в условиях, аналогичных обычной радикальной полимеризации, осуществлять направленный дизайн макромолекул [1–4]. Механизм ОПЦ-полимеризации подробно рассмотрен в работах [5–9].

Основной трудностью в ОПЦ-полимеризации ММА в отличие от других мономеров (стирола, акрилатов) является подбор эффективного ОПЦ-

агента [4]. Недавно мы сообщали об использовании дитиобензоатов в качестве ОПЦ-агентов для контролируемого синтеза ПММА [6]. Мы показали, что полимерный ОПЦ-агент – полиметилметакрилатдитиобензоат намного эффективнее низкомолекулярных ОПЦ-агентов, что позволило предложить удобный двустадийный способ синтеза узкодисперсного ПММА.

В настоящей работе для контролируемого синтеза ПММА использовали S,S'-бис-(метил-2-изобутират)тритиокарбонат. Этот ОПЦ-агент для полимеризации ММА применяется впервые; мы предполагали, что уходящие группы в ОПЦ-агенте, близкие по своей химической природе к радикалу роста, обеспечат эффективность протекания обратимых реакций передачи цепи и, следовательно, образование узкодисперсного ПММА заданной массы.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00269).

E-mail: chernikova_elena@mail.ru (Черникова Елена Вячеславовна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ММА перед использованием перегоняли в вакууме. ДАК перекристаллизовывали из метанола.

S,S'-*бис*-(метил-2-изобутират)третиокарбонат ($R-S-C(=S)-S-R$, где $R = C(CH_3)_2(COOCH_3)$) (МИБК) синтезировали по методике [10]. 30 г предварительно высушенной при $110^\circ C$ в вакууме анионообменной смолы марки Ambersep 900 (ОН-форма) помещали при перемешивании при комнатной температуре в 150 мл сероуглерода, являющегося растворителем и реагентом одновременно. Смола мгновенно приобретала ярко-красную окраску; через 10 мин по каплям вводили избыток (25 г) метил-2-бромизобутирата. Реакционную массу оставляли при перемешивании при комнатной температуре в течение недели, при этом окраска изменялась от красной до темно-янтарной. Смолу отделяли от жидкой фазы, промывали небольшим количеством сероуглерода. Растворитель и избыток бромида удаляли под вакуумом сначала при комнатной температуре, затем при $120^\circ C$; при этом происходила кристаллизация продукта. Полученный третиокарбонат очищали двойной перекристаллизацией из хлороформа. Чистый продукт представляет собой игольчатые кристаллы ярко-желтого цвета. Идентификация по спектру ЯМР 1H (в $CDCl_3$): синглет 1.6 м.д., синглет 3.7 м.д.

В работе также использовали полимерный ОПЦ-агент – поли(метилметакрилат)третиокарбонат (ПМК). Для синтеза ПМК готовили раствор ДАК (10^{-3} моль/л) и МИБК (0.3 моль/л) в 10 мл свежеперегнанного ММА. Реакционную смесь заливали в ампулу, дегазировали путем повторения циклов замораживания–размораживания до остаточного давления $\sim 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст. и отпаивали. Ампулу помещали в термостат при фиксированной температуре (60 или $80^\circ C$) и полимеризовали в течение 24 ч, затем охлаждали в жидком азоте и вскрывали; оставшийся мономер отгоняли в вакууме. Полученный полимер растворяли в 10-кратном избытке бензола и сушили лиофильно. ПМК, полученный при $60^\circ C$, характеризовался значениями $M_n = 9.8 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.35$, а при $80^\circ C$ – $M_n = 7.6 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.28$.

Образцы для полимеризации готовили растворением рассчитанных количеств ОПЦ-агента (МИБК или ПМК) и инициатора ДАК (10^{-3} моль/л) в ММА. Растворы заливали в ампулы; после дегазации ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили при 60 или $80^\circ C$. Полимеры выделяли лиофильным высушиванием из бензола; выход полимеров определяли гравиметрически.

Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1а в режиме прямой регистрации скорости тепловыделения в изотермических условиях при $60^\circ C$. На основании калориметрических данных рассчитывали кинетические параметры полимеризации; в

расчетах использовали значение энтальпии полимеризации $\Delta H = -57.8$ кДж/моль [11].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимеров определяли методом ГПХ в ТГФ при $35^\circ C$ на жидкостном хроматографе “Waters” с рефрактометрическим и УФ-детекторами, колонками, наполненными ультрастирагелем с размером пор 10^3 , 10^5 Å, и линейной колонкой. Пересчет средних ММ от калибровки по ПС-стандартам к ПММА проводили по формуле $M_{ПММА} = 0.644M_{ПС}^{1.019}$ [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярно-массовые характеристики ПММА

На рис. 1а приведены типичные ГПХ-кривые ПММА, полученного при полимеризации ММА, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л) в присутствии МИБК (10^{-1} моль/л) при $60^\circ C$. Полимеры характеризуются бимодальными хроматограммами в широкой области конверсии мономера. Мода 1, находящаяся в низкомолекулярной области, отвечает исходному ОПЦ-агенту; мода 2, лежащая в высокомолекулярной области, – образующемуся ПММА. По ходу процесса площадь моды 1 постепенно уменьшается, и она полностью исчезает на глубоких конверсиях, а площадь моды 2 последовательно возрастает; при этом положение обеих мод не изменяется. Аналогичные результаты были получены и при полимеризации при $80^\circ C$.

Для оценки моментов ММР моды 2, отвечающей полимерному продукту, моды 1 и 2 были графически разделены, а ММ пересчитаны от ПС-стандартов к ПММА. На рис. 1б представлены зависимости среднечисленной молекулярной массы M_n от конверсии. Видно, что M_n полимеров незначительно повышается с увеличением конверсии q , однако темп ее роста и абсолютные значения не согласуются с теоретическими, рассчитанными по уравнению [1]

$$M_n = M_{ОПЦ} + (q[M]_0/[ОПЦ]_0)M_m, \quad (1)$$

где $M_{ОПЦ}$ и M_m – молекулярные массы ОПЦ-агента и мономера, $[ОПЦ]_0$ и $[M]_0$ – их начальные концентрации.

Активность ОПЦ-агента определяется значением эффективной константы передачи C_n [2]; в условиях нашего эксперимента ее можно оценить по соотношению

$$C_n \approx \frac{1}{P_n} \frac{[M]_0}{[ОПЦ]_0}$$

(P_n – степень полимеризации); отсюда следует, что $C_n \sim 1$. Легко показать, что в этом случае исходный МИБК должен израсходоваться лишь

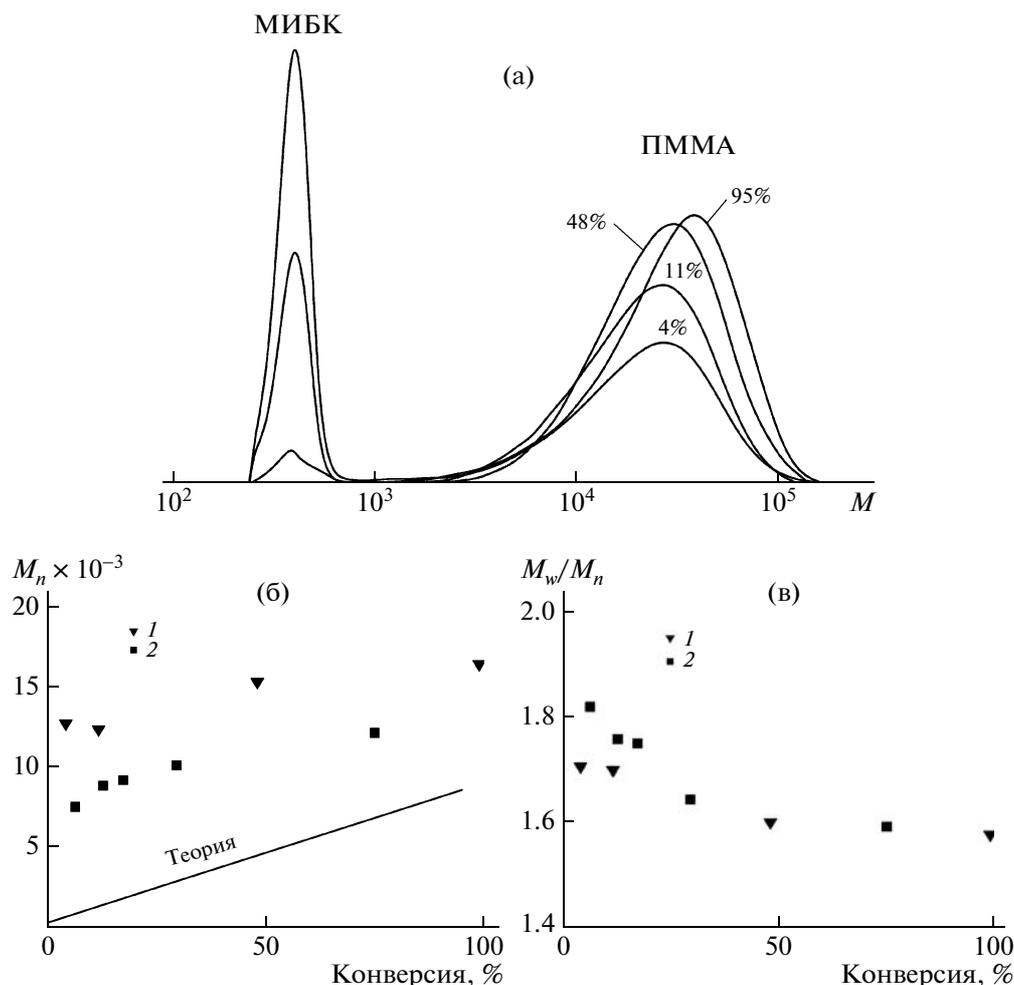


Рис. 1. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые ПММА, полученного при полимеризации ММА в массе в присутствии МИБК (10^{-1} моль/л) при 60°C (а), а также зависимости M_n (б) и M_w/M_n (в) полимеров, полученных при 60 (1) и 80°C (2), от конверсии. Здесь и на рис. 2–4 инициатор ДАК (10^{-3} моль/л).

при приближении к предельной конверсии мономера (90–100%) [5], что и наблюдается на опыте (рис. 1а).

Коэффициенты полидисперсности M_w/M_n полученных продуктов незначительно изменяются в ходе процесса от ~ 1.8 на начальных конверсиях до ~ 1.6 на глубоких конверсиях (рис. 1в).

Таким образом, эффективность МИБК в контролируемом синтезе ПММА оказалась низкой.

Ранее на примере различных мономеров и ОПЦ-агентов мы показали, что полимерный ОПЦ-агент всегда существенно эффективнее, чем низкомолекулярный, и предложили возможное объяснение этому [5–8]. Данное явление мы считаем общим, и справедливость такого вывода подтверждена и в настоящей работе.

Полимер (ПМК) был выделен и введен в полимеризацию новой порции мономера, содержаще-

го инициатор. На рис. 2а представлены нормированные к единичной площади ГПХ-кривые полимеров, полученных при полимеризации ММА в присутствии ПМК; для сравнения приведена ГПХ-кривая исходного полимерного ОПЦ-агента. Видно, что уже на начальных конверсиях (5–10%) ПМК полностью расходуется, о чем свидетельствует унимодальность ГПХ-кривых образовавшегося ПММА. С повышением конверсии кривые последовательно сдвигаются в область высоких ММ, что характерно для псевдоживых радикальных процессов. Используя полученные результаты, можно оценить нижнюю границу значения S_n для ПМК; она должна составлять не менее 100. Таким образом, эффективность ПМК в качестве ОПЦ-агента в полимеризации, как и ожидалось, оказалась значительно более высокой, чем МИБК.

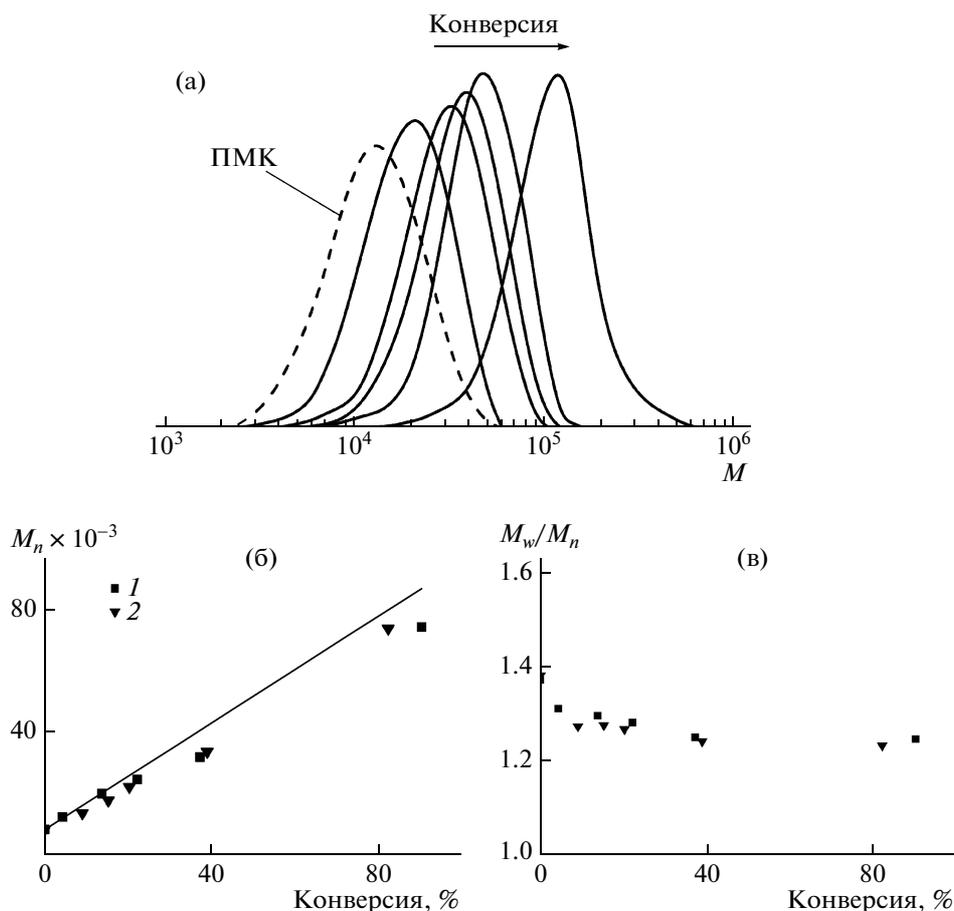


Рис. 2. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые ПММА, полученного при полимеризации ММА в массе в присутствии ПМК (10^{-2} моль/л) при 60°C (а), а также зависимости M_n (б) и M_w/M_n (в) полимеров, полученных при 60 (1) и 80°C (2), от конверсии. б: прямая – теоретическая зависимость.

Из рис. 2б следует, что M_n образующихся полимеров независимо от температуры линейно возрастает с увеличением конверсии, причем экспериментальные значения в отличие от полимеризации в присутствии МИБК близки к теоретическим, рассчитанным по уравнению (1); M_w/M_n выделенных полимеров заметно ниже (1.2–1.3), чем полученных в присутствии МИБК.

Таким образом, предложенный нами ранее для дитиобензоатов [6] способ синтеза узкодисперсного ПММА оказался эффективным и для МИБК.

Кинетика полимеризации

Кинетические закономерности ОПЦ-полимеризации, как известно, определяются стабильностью радикальных интермедиатов, образующихся в ходе процесса [1, 5–9]. Ранее мы показали, что интермедиаты, возникающие при ОПЦ-полимеризации ММА в присутствии дитиобензоатов,

нестабильны, их стационарная концентрация ниже порога чувствительности радиоспектрометра ЭПР, т.е. меньше 10^{-7} моль/л [6]. Следствием этого является слабое влияние ОПЦ-агента на кинетику процесса на начальных конверсиях.

При полимеризации ММА в присутствии МИБК нам также не удалось наблюдать образования радикальных интермедиатов. Естественно ожидать, что кинетические закономерности данного процесса и классической радикальной полимеризации на начальных конверсиях будут аналогичными.

Зависимость конверсии от времени при полимеризации ММА, инициированной ДАК (10^{-3} моль/л), при разной концентрации МИБК представлена на рис. 3а. Видно, что ОПЦ-агент практически не влияет на кинетику процесса на ранних стадиях процесса. На глубоких конверсиях на кинетических кривых наблюдается автоускорение реакции, интенсивность которого заметно понижается, а конверсия начала гелевого эффекта возрастает с повышением концентрации МИБК.

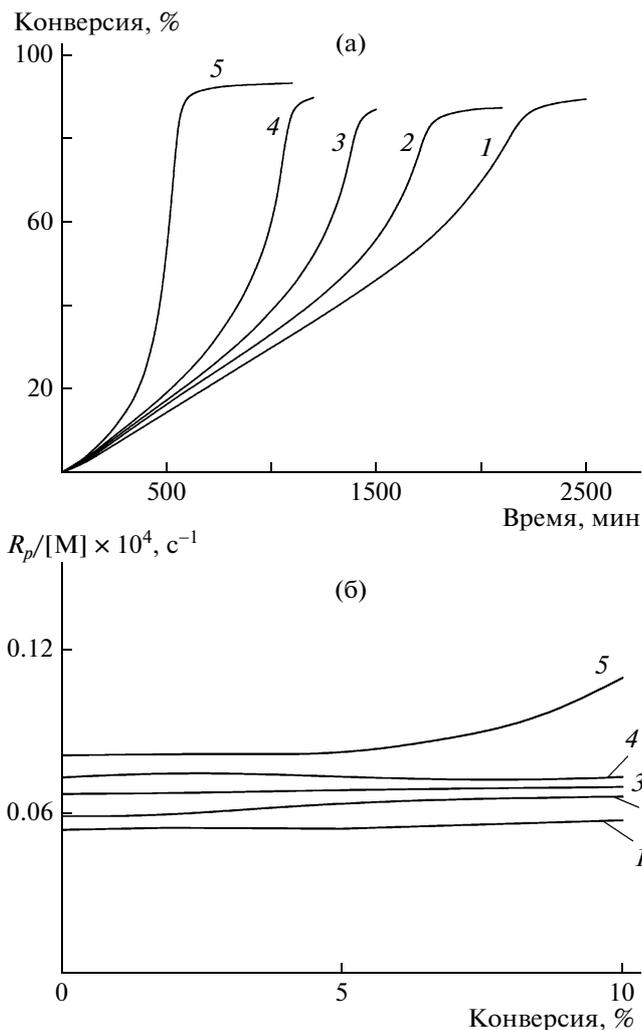


Рис. 3. Зависимости конверсии от времени (а) и приведенной скорости $R_p/[M]$ от конверсии (б) при полимеризации ММА, в присутствии МИБК при 60°C. $[MI\text{BK}]_0 \times 10^3 = 100$ (1), 30 (2), 10 (3), 3 (4) и 0 моль/л (5).

На рис. 3б показаны начальные участки зависимости приведенной скорости ($R_p/[M]$) от конверсии; скорость практически сразу достигает своего стационарного значения, как и в классической радикальной полимеризации (кривая 5). При этом, как и ожидалось, начальная скорость полимеризации слабо зависит от концентрации ОПЦ-агента: при повышении его концентрации на 1.5 порядка (от 3×10^{-3} до 10^{-1} моль/л) начальная приведенная скорость снижается не более чем в 1.4 раза.

Поскольку ОПЦ-агент практически не влияет на скорость полимеризации и, следовательно, на стационарную концентрацию макрорадикалов по сравнению с классической радикальной полимеризацией, при проведении полимеризации в массе на глубоких конверсиях проявляется гель-эф-

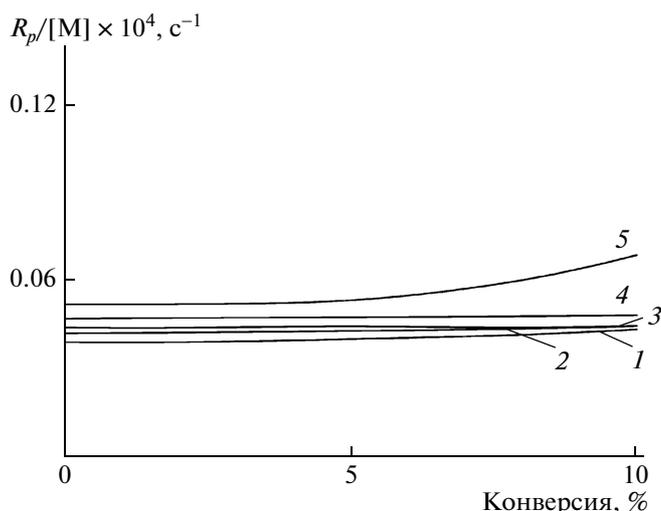


Рис. 4. Зависимости приведенной скорости $R_p/[M]$ от конверсии при полимеризации ММА в присутствии ПМК при 60°C. $[PMK]_0 \times 10^3 = 30$ (1), 10 (2), 3 (3), 1 (4) и 0 моль/л (5).

фект. Его величина (отношение максимальной приведенной скорости полимеризации к начальной, $(R_p/[M])_{max}/(R_p/[M])_0$) понижается при повышении концентрации ОПЦ-агента (таблица), что можно связать с уменьшением ММ полимера. Следствием гель-эффекта является уширение ММР, однако при всех исследованных концентрациях МИБК значение M_w/M_n образующегося на предельных конверсиях ПММА ниже, чем при полимеризации ММА в отсутствие ОПЦ-агента.

Аналогичные кинетические закономерности наблюдаются при полимеризации в присутствии полимерного ОПЦ-агента (рис. 4, таблица). Единственное отличие заключается в том, что в присутствии активного ОПЦ-агента (ПМК) при тех же концентрациях, что и МИБК, образуется полимер с более низкой ММ.

Механизм полимеризации

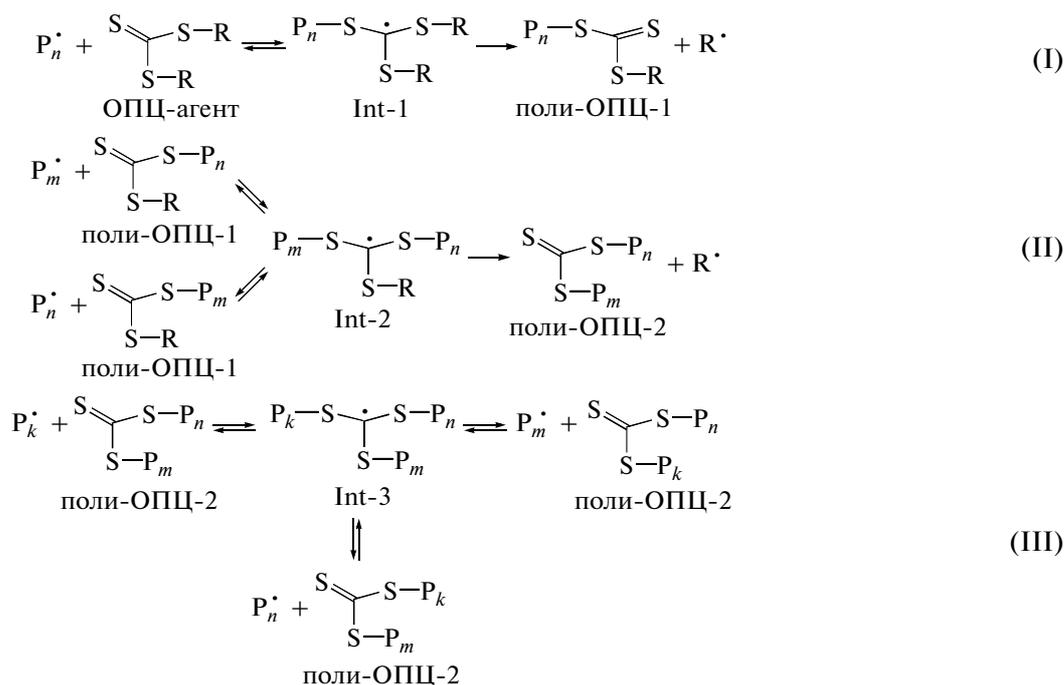
Рассмотрим механизм ОПЦ-полимеризации для симметричных третиокарбонатов, т.е. содержащих две одинаковые уходящие группы R (реакции (I)–(III)). Макрорадикал P_n^* , возникающий при иницировании полимеризации за счет распада инициатора, обратимо присоединяется к ОПЦ-агенту с образованием радикального интермедиата Int-1, который также может необратимо превращаться в полимерный ОПЦ-агент (поли-ОПЦ-1), отщепляя в виде радикала одну из уходящих групп R^* , реиницирующей полимеризацию. Поли-ОПЦ-1 вступает в аналогичную реакцию взаимодействия с другим макрорадика-

Влияние природы ОПЦ-агента и его концентрации на величину гель-эффекта $(R_p/[M])_{max}/(R_p/[M])_0$ и молекулярно-массовые характеристики образующегося ПММА

ОПЦ-агент	[ОПЦ] × 10 ³ , моль/л	$(R_p/[M])_{max}/(R_p/[M])_0$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
МИБК	—	49	750	2.73
	3	35	260	1.60
	10	27	98	1.69
	30	19	42	1.65
	100	13	16	1.72
ПМК	1	39	490	1.48
	3	25	160	1.60
	10	16	59	1.50
	30	8	27	1.38

лом P_m^\cdot , при этом образуется интермедиат Int-2, который может высвободить один из полимерных заместителей в виде макрорадикала, способного к дальнейшей полимеризации. Если указанный интермедиат распадается с отщеплением второй уходящей группы R^\cdot , то в системе возникает новый полимерный ОПЦ-агент — поли-

ОПЦ-2. Он также будет вовлекаться в последовательность реакций присоединения—фрагментации, в ходе которых образуется интермедиат Int-3. Независимо от пути распада интермедиата Int-3 в системе всегда регенерируется макрорадикал, способный к участию в реакции роста цепи.



Полимеризация с участием симметричных трициокарбонатов обычно протекает через все три стадии [7, 8]. Однако представленные выше результаты не позволяют судить о количестве стадий реакции передачи цепи (две или три) в исследуемой системе. Чтобы ответить на этот вопрос, мы провели два модельных эксперимента, суть которых заключалась в следующем. Если полиме-

ризация протекает двустадийно (через стадии (I) и (II)), то основной продукт реакции представляет собой поли-ОПЦ-1 $P_n-S-C(=S)-S-R$, т.е. полимер, содержащий один полимерный заместитель. Если процесс идет через стадии (I)–(III), то продуктом полимеризации является поли-ОПЦ-2 $P_n-S-C(=S)-S-P_m$, имеющий в своей структуре два полимерных заместителя. В обоих опытах

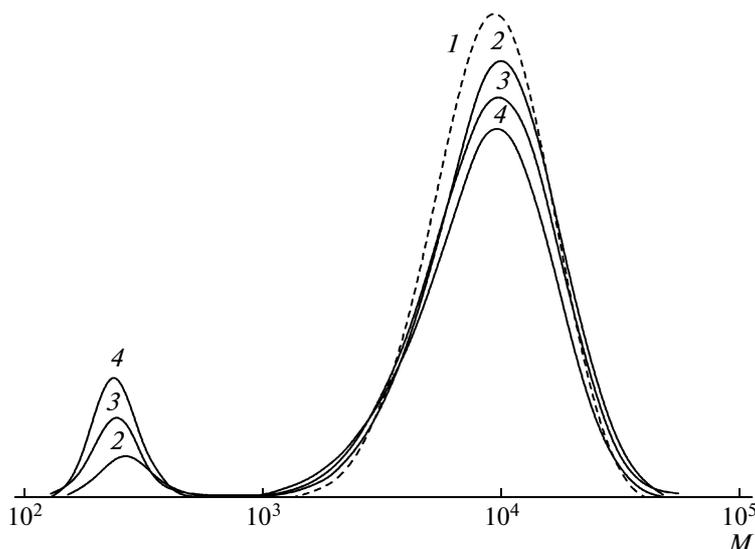


Рис. 5. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые исходного ПМК (1) и ПММА, полученного после нагревания ПМК с ДАК (10^{-1} моль/л) в бензоле при 80°C (2–4). $[\text{ПМК}]_0 \times 10^{-2} = 10$ (2), 3 (3) и 1 моль/л (4).

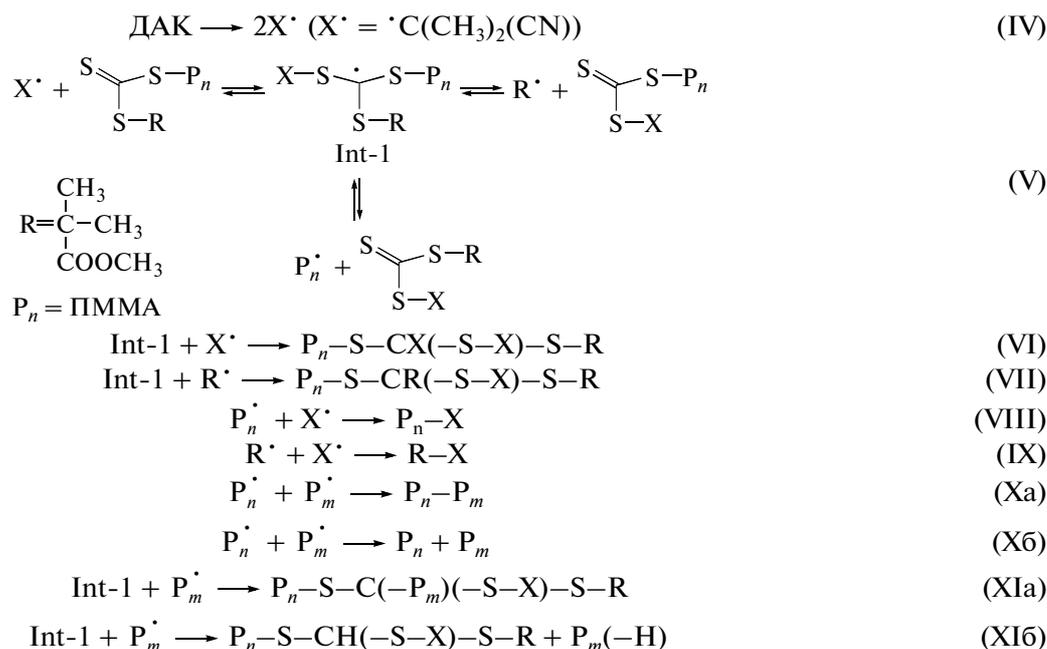
были созданы такие условия, чтобы в отсутствие мономера каким-либо образом разорвать связь $\text{P}_n\text{-S}$ в полимерном ОПЦ-агенте, захватить высвободившийся P_n^{\cdot} и зафиксировать образовавшиеся продукты. Очевидно, что в случае поли-ОПЦ-1 молекулярная масса полимерного продукта при этом изменится незначительно, а в случае поли-ОПЦ-2 она должна уменьшиться примерно вдвое.

В первом модельном эксперименте ПМК нагревали в бензоле в присутствии ДАК при 80°C в течение 2 ч. На рис. 5 приведены хроматограммы

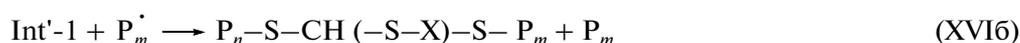
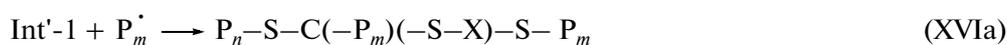
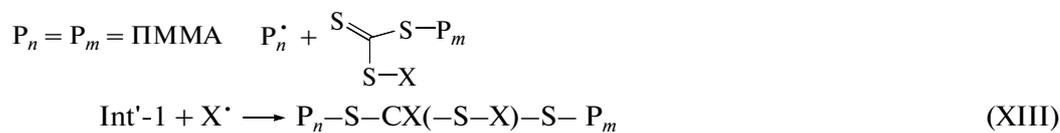
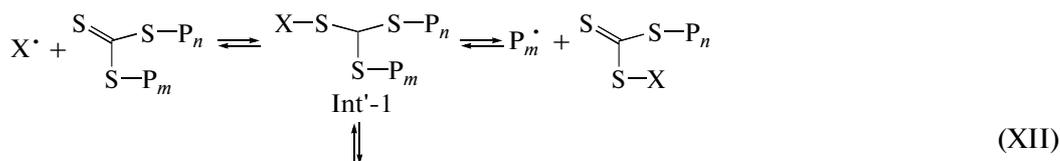
исходного ПМК и продуктов реакции. Видно, что в ходе нагревания образуются продукты, хроматограммы которых бимодальны. Основной пик отвечает полимерному продукту практически той же ММ, что и исходный ПМК, в области низких ММ (~ 250) появляется второй пик. При понижении концентрации ПМК площадь полимерной моды незначительно уменьшается, а площадь низкомолекулярной моды увеличивается.

Рассмотрим возможные реакции, протекающие в отсутствие мономера в данной системе.

Для поли-ОПЦ-1:



Для поли-ОПЦ-2:



При нагревании поли-ОПЦ-1 с инициатором в отсутствие мономера в первую очередь должно происходить образование полимера с примерно той же ММ (реакции (V)–(VIII), (Xб) и (XIб)), а также низкомолекулярных соединений (реакции (I) и (IX)) и полимера с удвоенной ММ (реакции (Xa) и (XIa)).

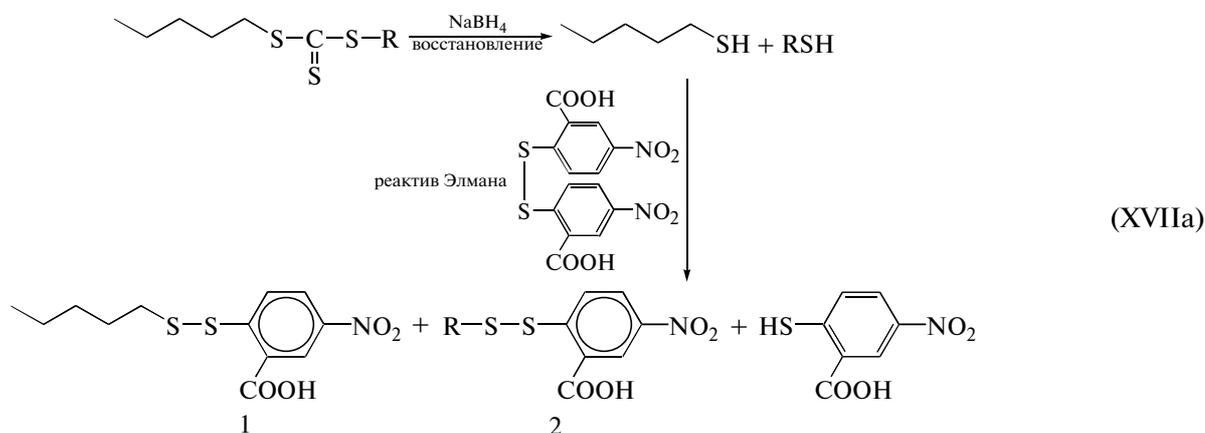
При нагревании поли-ОПЦ-2 с ДАК будет в основном получаться продукт с ММ в 2 раза меньшей, чем у исходного ПМК (реакции (XII), (XIV), (XVб) и (XVIб)), а также полимеры с близкой к исходной ММ (реакции (XIII), (XVa) и (XVIб)) и полимеры с ММ в 3 раза большей исходной (реакция (XVIa)). Низкомолекулярные продукты при этом образовываться не будут.

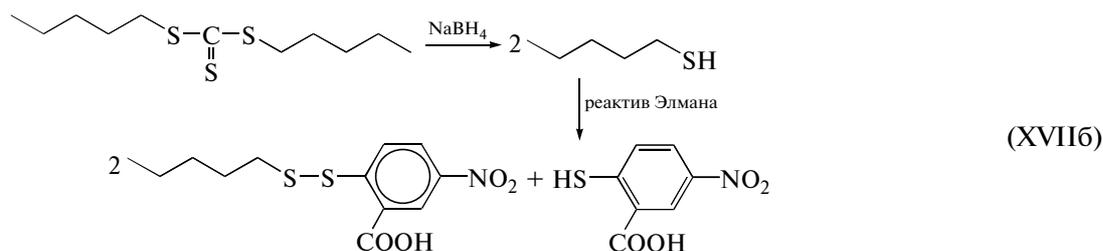
Таким образом, отсутствие полимерных продуктов с ММ меньшей, чем у исходного ПМК, а также появление низкомолекулярных веществ, наблюдавшееся в эксперименте (рис. 5), с высо-

кой вероятностью указывают на то, что основным продуктом полимеризации ММА в присутствии МИБК является полиОПЦ-1.

Мы проверили этот вывод, проведя независимый эксперимент. Недавно было показано [13], что при обработке поли-N-винилпирролидона, полученного ОПЦ-полимеризацией, 100-кратным избытком боргидрида натрия образуется полимер с концевой группой SH. Водород, выделяющийся при растворении боргидрида натрия, восстанавливает тиокарбонильную группу до меркапто-группы; затем ее защищают реактивом Элмана. Очевидно, что в случае поли-ОПЦ-1 в ходе такой реакции будут образовываться полимер с близкой ММ и низкомолекулярное соединение; в случае поли-ОПЦ-2 – полимер с ММ, вдвое меньшей, чем у исходного ПМК.

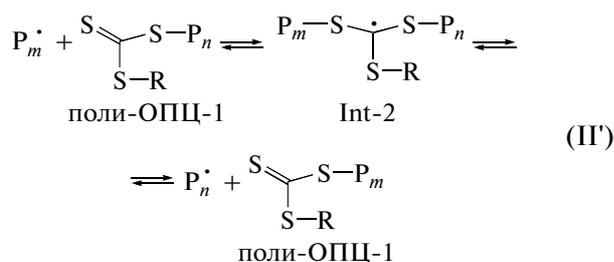
Схематично это можно представить следующим образом:





ПМК, растворенный в смеси диоксана и воды, обработали 1000-кратным избытком боргидрида натрия. После прекращения реакции pH раствора довели до значения 8.1, а затем добавили реактив Элмана. Органические водонерастворимые соединения экстрагировали бензолом, лиофильно высушили и анализировали методом ГПХ (рис. 6). Видно, что ММ полимера практически не изменилась по сравнению с исходным ПМК, а в низкомолекулярной области появился новый пик. Можно предполагать, что это продукты реакции (XVIIa) (1 и 2). На хроматограммах, полученных с использованием УФ-детектора при $\lambda = 254$ нм, где поглощают ароматические фрагменты молекул, наблюдаются моды, полностью аналогичные представленным на рис. 6. Это подтверждает предположение о природе продуктов, отвечающих каждой из мод.

Таким образом, оба эксперимента позволяют сделать вывод о том, что ПММА, образующийся при полимеризации в присутствии МИБК, представляет собой поли-ОПЦ-1. Полимеризация в исследуемой системе протекает по псевдоживому двустадийному механизму (реакции (I) и (II)), и стадию (II) можно представить следующим образом:



Естественно возникает вопрос, в чем заключается причина такого необычного поведения данной системы.

Низкое значение C_n для исходного МИБК дает основание полагать, что Int-1 преимущественно фрагментирует на исходные компоненты за счет того, что ПММА-радикал $P_n \cdot$ из-за стерических напряжений является лучшей уходящей группой, чем группа R. Можно ожидать, что напряжения, создаваемые полимерными заместителями, будут нарастать при переходе от Int-1 к Int-3. В структуре Int-3 стерические препятствия могут оказаться столь высокими, что образование данного интер-

медиата будет невыгодным. Эти предположения были проверены путем расчета наиболее устойчивой конформации интермедиатов, соответствующей минимуму энергии; расчет проводили с помощью программы Chem 3D Ultra 9.0, для построения модели использовали полимерные заместители с $P_n = 3$. При переходе Int-1—Int-2—Int-3 напряженность в интермедиате возрастает: 220, 340 и 450 кДж/моль соответственно. Таким образом, можно утверждать, что образование Int-3 наименее выгодно по сравнению с Int-2 и Int-1.

Если эти предположения верны, то при введении ПМК в полимеризацию стерически менее напряженного мономера, например *трет*-бутилакрилата вероятность образования Int-3 увеличится, и можно ожидать, что будет реализовываться стадия (III); при этом должен получиться диблок-сополимер. Мы провели такой эксперимент при $[ПМК]_0 = 5 \times 10^{-2}$, $[ДАК] = 10^{-3}$ моль/л и 60°C , а затем полимер выделили и нагрели в бензоле в присутствии 100-кратного избытка ДАК при 80°C (рис. 7). Видно, что при полимеризации *трет*-бутилакрилата образуется полимер с $M_n = 32 \times 10^3$ и $M_w/M_n = 1.16$. После его нагревания с ДАК кривая ГПХ становится асимметричной за счет появления низкомолекулярного плеча

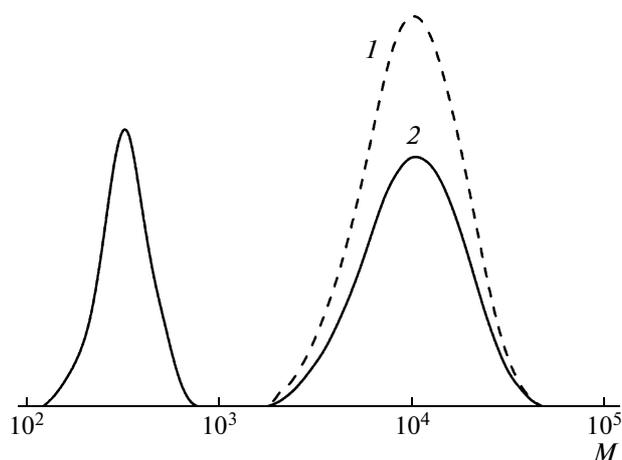


Рис. 6. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые исходного ПМК (1) и ПММА, полученного после обработкой NaBH_4 и реактивом Элмана (2).

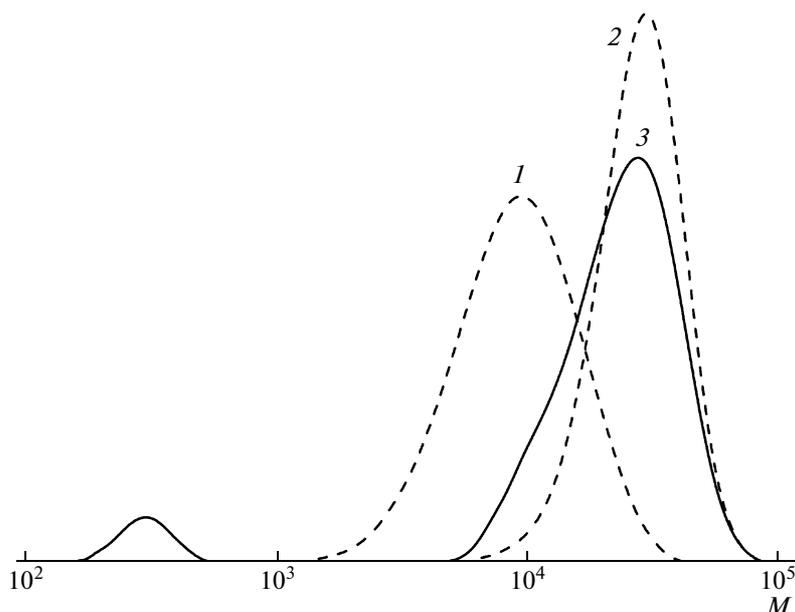


Рис. 7. Нормированные на единичную площадь ГПХ-кривые исходного ПМК (1), блок-сополимера, полученного полимеризацией *трет*-бутилакрилата в присутствии ПМК (5×10^{-2} моль/л) и ДАК (10^{-3} моль/л) при 60°C (2), а также блок-сополимера (3×10^{-3} моль/л), полученного после его нагревания с ДАК (3×10^{-1} моль/л) в бензоле при 80°C (3).

с ММ, в ~ 2 раза меньшей, чем у блок-сополимера, а также в области $M \sim 300$ наблюдается небольшой пик. Полученные результаты отличаются от обсуждавшихся выше (эксперимент с ПМК и ДАК, рис. 5) и подтверждают предположение о возможности реализации стадии (III) при замене ММА на стерически менее затрудненный акрилат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОПЦ-полимеризация ММА в присутствии трифиокарбонатов отличается от полимеризации других мономеров. Специфика процесса вызвана, по-видимому, стерическими напряжениями в интермедиатах, создаваемыми ПММА-заместителями, вследствие чего полимеризация протекает не по трех-, а по двустадийному псевдоживому радикальному механизму. Это позволяет использовать данный симметричный ОПЦ-агент для направленного синтеза диблок-сополимеров на основе ПММА.

Более высокая эффективность полимерного ОПЦ-агента по сравнению с низкомолекулярным — общее явление, и справедливость такого вывода мы подтвердили и в настоящей работе. Это позволяет предложить удобный способ осуществления контролируемого синтеза узкодисперсного ПММА. Вначале необходимо провести полимеризацию ММА в присутствии МИБК, взятого в достаточно высоких концентрациях (выше 10^{-1} моль/л), до предельных конверсий (~ 20 – 25%) и выделить полимер, затем ввести этот

полимер в полимеризацию свежей порции мономера в присутствии инициатора. Контролировать ММ можно, регулируя концентрацию ПМК и конверсию мономера.

Кинетические закономерности полимеризации ММА в присутствии МИБК близки к описанным нами ранее закономерностям ОПЦ-полимеризации ММА в присутствии дитиобензоатов [6]. Стационарная концентрация макрорадикалов устанавливается быстро и практически не отличается от концентрации радикалов в классической полимеризации ММА. Использование МИБК и ПМА позволяет ослабить, а при высоких концентрациях и подавить автоускорение полимеризации на глубоких конверсиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
2. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // Polymer. 2008. V. 49. P. 1079.
3. Perrier S., Takolpuckdee P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. P. 5347.
4. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 7. P. 2256.
5. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1787.
6. Черникова Е.В., Тарасенко А.В., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 565.

7. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Гарина Е.С., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 2. С. 208.
8. Черникова Е.В., Терпугова П.С., Трифилов М.Ю., Гарина Е.С., Голубев В.Б., Сивцов Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 6. С. 983.
9. Chernikova E., Morozov A., Leonova E., Garina E., Golubev V., Vui Ch., Charleux B. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 19. P. 6329.
10. Tamati B., Kiasat A.R. // *J. Chem. Res.-S*. 1998. P. 454.
11. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Crulue. New York: Wiley, 1999.
12. Mori S. // *J. Liq. Chromatogr*. 1991. V. 13. P. 1719.
13. Zelikin A.N., Such G.K., Postma A., Caruso F. // *Biomacromolecules*. 2007. V. 8. P. 2950.

УДК 541(64+14):547.244

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ ТРИ-*n*-БУТИЛ БОР–*n*-ХИНОН¹

© 2010 г. Ю. Л. Кузнецова*, С. А. Чесноков**, С. Д. Зайцев*, В. А. Додонов*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 2

**Учреждение Российской академии наук
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950 Нижний Новгород, ул. Троицкая, 49

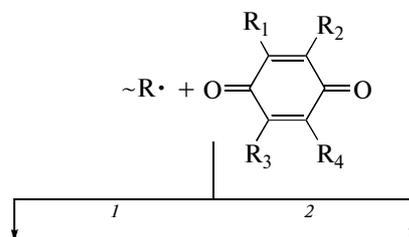
Поступила в редакцию 10.09.2008 г.

Принята в печать 28.07.2009 г.

Изучена фотополимеризация метилметакрилата в присутствии три-*n*-бутилбора и ряда *n*-хинонов в широком интервале концентраций. Показано, что скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров зависят от строения и концентрации *n*-хинона. Выделенный на разных конверсиях ПММА вызывает вторичную полимеризацию метилметакрилата. Активность макроинициатора зависит от строения *n*-хинона.

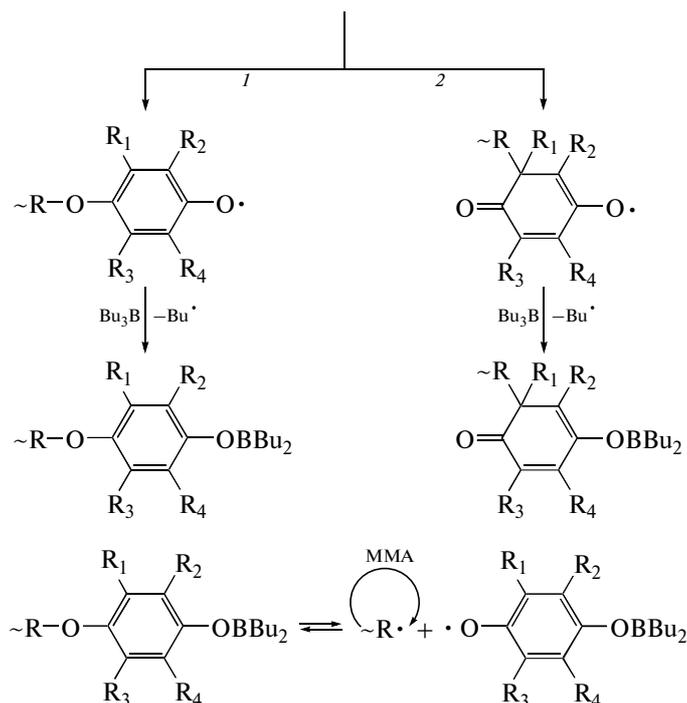
Интерес к полимеризации виниловых мономеров и, в частности, ММА в присутствии триалкилбора связан прежде всего с возможностью проведения полимеризации в широком диапазоне температур и получением полимеров с заданными физико-механическими свойствами [1]. Исследования в этом направлении посвящены изучению механизма радикально-координационной полимеризации, влиянию природы ингибитора и передатчика цепи [2]. Так, установлено, что при сополимеризации ММА с различными акрилатами в присутствии триалкилбора наблюдается увеличение скорости реакции, процесс осуществляется без гель-эффекта и приводит к образова-

нию низкомолекулярного (литьевого) полимера [3, 4]. Триалкилбораны выступают эффективными регуляторами ММ полимера при полимеризации ММА в присутствии α , β -непредельных карбонильных соединений [5], в том числе и *n*-хинонов [6]. Известно, что хинон взаимодействует с радикалами, образуя стабильный кислород-центрированный радикал, не способный продолжать реакцию (ингибирование полимеризации). В присутствии триалкилбора и *n*-хинона наблюдается как увеличение скорости полимеризации, так и резкое понижение ММ полимера. В этом случае полимеризация ММА развивается по двум направлениям в соответствии со схемой



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-01045-а).

E-mail: kyul@yandex.ru (Кузнецова Юлия Леонидовна).



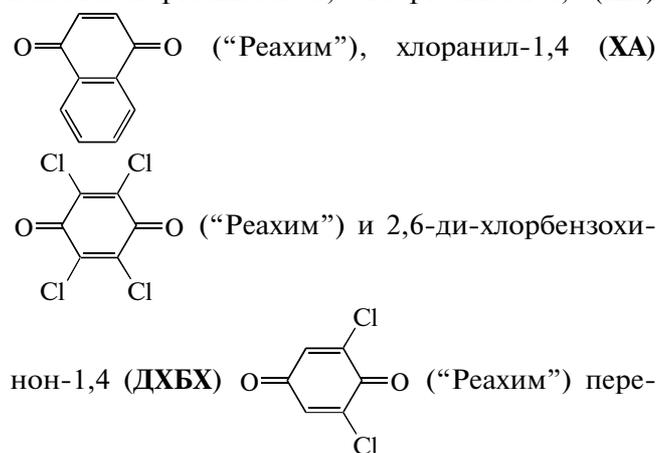
Первое направление заключается во взаимодействии радикала роста с молекулой хинона, а фенокисильный макрорадикал реагирует с три-*n*-бутилбором (ТНББ), давая макромолекулу, имеющую на конце ароматический борсодержащий фрагмент. Такая макромолекула обратимо гомолитически диссоциирует с генерированием радикала роста и нереакционноспособного по отношению к мономеру арилокси радикала, что может привести к реализации полимеризации в режиме “живых” цепей [7]. Исходя из схемы (I), *n*-хинон выступает и как ингибитор полимеризации и как необходимый компонент для возникновения иницирующего аддукта (макроинициатора).

Развитие процесса по второму направлению приводит к образованию макромолекулы, имеющей на конце хиноидный борсодержащий фрагмент. Эта молекула не способна к обратимому гомолитическому распаду, и соответственно данное направление является нежелательным для развития процесса псевдоживой радикальной полимеризации. Реализация того или иного направления реакции определяется строением молекул хинона. Необходимо отметить, что использование традиционных радикальных инициаторов не позволяет однозначно установить механизм формирования макроинициатора, поскольку сам термоинициатор способствует цепному взаимодействию хинона с триалкилбором [8]. Кроме того, в присутствии инициатора для выделения макроинициатора и использования его в пост-полимеризации потребуются многократное переосаждение. В соответствии с изложенным выше цель на-

стоящей работы – изучение возможности реализации псевдоживой радикальной фотоиницированной полимеризации MMA в присутствии ТНББ и ряда *n*-хинонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители очищали по известным методикам [9]. Метилметакрилат перегоняли при пониженном давлении (25°C/2.93 кПа). ТНББ получали взаимодействием эфирата трехфтористого бора с *n*-бутилмагнийбромидом в эфире [8] и перегоняли при пониженном давлении (90°C/1.07 кПа). Влияние природы хинона на кинетику процесса и молекулярно-массовые характеристики полимеров исследовали на примере серии из семи *n*-бензохинонов и нафтохинона-1,4. Нафтохинон-1,4 (НХ)



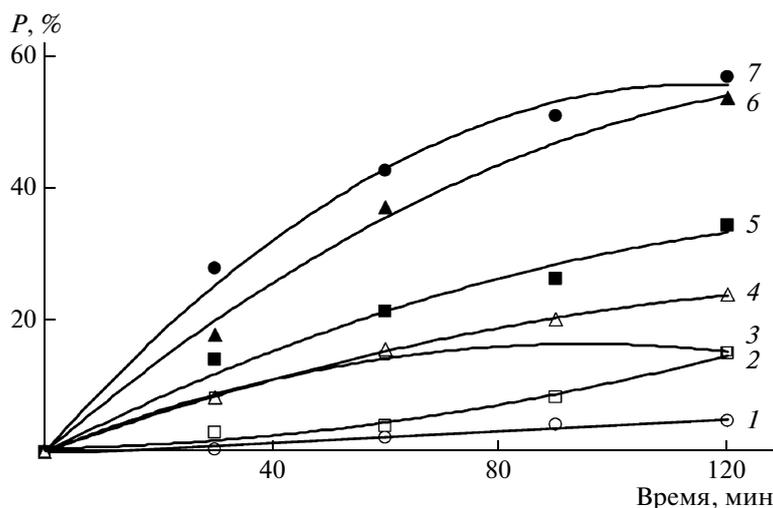


Рис. 1. Зависимость конверсии MMA от времени его фотополимеризации при 30°C в присутствии системы ТНББ (0.8 мол. %)–*n*-хинон (0.25 мол. %): 1 – ХА, 2 – 2,6-ДТБХ, 3 – БХ, 4 – ДХ, 5 – 2,5-ДТББХ, 6 – ББХ и 7 – НХ.

кристаллизовывали из гексана. Бензохинон-1,4

(БХ) O=C1C=CC(=O)C=C1 получали окислением гидрохинона бихроматом калия [10]; *n*-бутилбензохинон-1,4 (ББХ), 2,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-

1,4 (2,5-ДТББХ) O=C1C(C(C)C)=C(C(C)C)C(=O)C=C1, и 2,6-ди-*трет*-бу-

тилбензохинон-1,4 (2,6-ДТББХ) O=C1C(C(C)C)=C(C(C)C)C(=O)C=C1

получали, как описано в работе [11]; дурухинон (ДХ) O=C1C(C)=C(C)C(=O)C=C1 синтезировали по методике [12].

Фотополимеризующиеся составы готовили растворением в отсутствие воздуха ТНББ в деаэрированном растворе *n*-хинона в ММА, после чего растворы заливали в кварцевые ампулы диаметром 20 мм и облучали полным светом лампы ДРТ-220 при 30°C. Облученные растворы дважды переосаждали из хлороформа в гексан. Конверсию определяли гравиметрическим методом [13]. Для проведения постполимеризации ПММА дважды переосаждали из хлороформа в гексан, после чего сушили и готовили его 5%-ный раствор в ММА. Композиции выдерживали при 60°C в течение 4 ч.

Молекулярно-массовые характеристики изучали методом ГПХ на установке “Waters” (США) с набором из пяти стирогелевых колонок с диаметром пор 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 Å. В качестве

детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (“Waters”). Элюентом служил ТГФ. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты ПММА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации ММА в присутствии системы ТНББ–*n*-хинон в кварцевых ампулах при 30°C под действием УФ-излучения. Полимеризация ММА в присутствии изученных *n*-хинонов протекает без индукционного периода, при этом гелевый эффект, характерный для радикальной полимеризации ММА, отсутствует. Скорость реакции и ход кинетических кривых существенно зависят от строения хинона. Наиболее эффективно процесс развивается в присутствии НХ и ББХ; кривые для ДХ и БХ до значений конверсии 15% совпадают, однако на этом полимеризация ММА в присутствии БХ останавливается. Резко различаются кривые для 2,5-ДТББХ и 2,6-ДТББХ, а именно, скорость фотополимеризации ММА в присутствии 2,5-ДТББХ в 4 раза выше.

В таблице приведены значения конверсии за 90 мин. В качестве параметра, характеризующего реакцию способность хинонов, в том числе в радикальных реакциях, использован потенциал восстановления ($E_{1/2}$) *n*-хинонов [14]. Анализ представленных результатов показывает, что имеет место сложная зависимость глубины превращения ММА от величины $E_{1/2}$ хинонов. С уменьшением электроноакцепторных свойств хинонов от ХА к НХ конверсия монотонно увеличивается. Далее при практически одинаковых величинах $E_{1/2}$ в ряду НХ, ББХ, 2,5-ДТББХ, 2,6-ДТББХ сте-

пень превращения уменьшается в ~8 раз. А затем при переходе от 2,6-ДТББХ к ДХ снова возрастает.

<i>n</i> -Хинон (0.25 мол. %)	БХ	ББХ	НХ
Глубина превращения, %	1.0	1.8	6.2

Видно, что добавка *n*-хинонов замедляет полимеризацию, и в целом ингибирующий эффект усиливается с ростом электроакцепторной способности хинонов. Так, при переходе от 2,5-ДТББХ к БХ (величины $E_{1/2}$ составляют -0.73 и -0.51 В) конверсия ММА за 120 мин реакции уменьшается с 3.3 до 1.0%. Аналогичная зависимость получена Тюдешем [15] при исследовании ингибирующей способности *n*-хинонов в радикальной полимеризации стирола. Характерно, что экспериментальные данные для нафтохинона не укладываются в эту зависимость как при фотополимеризации ММА, так и при полимеризации стирола [15]. Однако можно констатировать, что действие *n*-хинонов в исследуемой реакции только как ингибиторов должно приводить к замедлению фотополимеризации с увеличением электроакцепторной способности хинонов.

Кроме того, при полимеризации ММА в присутствии триалкилбора в соответствии со схемой 1 взаимодействие *n*-хинона с макроионизатором является первой стадией образования аддукта-макроинициатора. Тогда с ослаблением электроакцепторных свойств *n*-хинонов должна уменьшаться скорость накопления макроинициатора и соответственно падать скорость полимеризации ММА. Таким образом, полученную нелинейную зависимость скорости фотополимеризации ММА в присутствии исследуемой системы от редокс-характеристик *n*-хинонов (таблица) нельзя объяснить только их ингибирующей способностью [15] или влиянием электроакцепторных свойств хинонов на скорость образования макроинициатора и его эффективностью как инициатора псевдоживой радикальной полимеризации. Несоответствие экспериментальных результатов с предполагаемым влиянием природы хинона на фотополимеризацию ММА в присутствии триалкилбора позволяют предположить, что кинетика этой реакции зависит и от стерических свойств заместителей в молекуле *n*-хинона.

На рис. 2 для близких по значению $E_{1/2}$ *n*-хинонов (НХ, ББХ, 2,5-ДТББХ и 2,6-ДТББХ) представлена зависимость скорости фотополимеризации ММА в присутствии системы ТНББ–*n*-хинон от суммы стерических констант Чартона ($\sum V^*$) [16] заместителей при наиболее пространственно экранированной карбонильной группе хинонов. Наличие линейной зависимости свидетельствует о существенной роли простран-

Нижe показано влияние природы некоторых хинонов на фотополимеризацию ММА при 30°C в течение 120 мин в отсутствие ТНББ.

2,5-ДТББХ	без хинона	в присутствии ТНББ
3.3	10.0	17.3

ственного окружения именно наиболее экранированной карбонильной группы хинона. При этом с увеличением объема заместителей скорость фотополимеризации ММА падает.

На основании полученных результатов влияние строения молекулы *n*-хинона на фотополимеризацию ММА в присутствии ТНББ можно представить схемой, дополняющей схему 1:

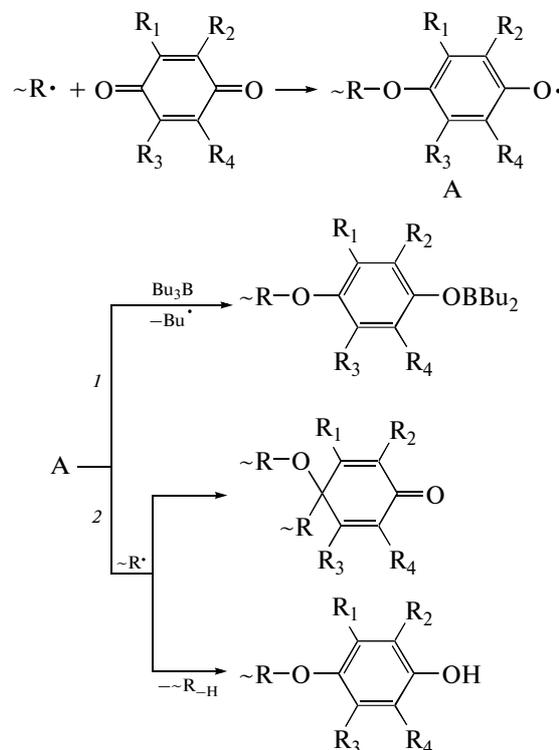


Схема 2

Радикал роста присоединяется к молекуле хинона по менее экранированной карбонильной группе с образованием максимально экранированного и соответственно более стабильного феноксильного радикала А. Такой кислородцентрированный радикал может вступить в реакцию S_R2 -замещения на атоме бора борорганического соединения с образованием бутильного радикала, инициирующего радикальную полимеризацию ММА и аддукта-макроинициатора, способного инициировать полимеризацию ММА по механизму живых цепей (направление 1). Кроме того, радикал А может взаимодействовать с радикалом роста $R \cdot$ [17], ингибируя процесс полимеризации (направление 2). Присоединение радикала $R \cdot$ к феноксильному радикалу может происходить по

Глубина превращения ММА за 90 мин при фотополимеризации в присутствии системы ТНББ–*n*-хинон (30°C) и потенциалы восстановления *n*-хинонов

Хинон	$E_{1/2}, В$	$P, \%$
ХА	–0.01	2.9
ДХБХ	–0.18	19.8
БХ	–0.51	17.3
ББХ	–0.63	45.5
НХ	–0.71	51.1
2,5-ДТББХ	–0.73	23.3
2,6-ДТББХ	–0.74	7.1
ДХ	–0.84	20.2

атому кислорода или, что более предпочтительно, в кольцо с образованием хиноидной структуры [18]. Очевидно, что соотношение между первым и вторым направлениями схемы 2 будет определяться не только реакционной способностью боралкила и макрорадикала R^* , но и пространственным экранированием парамагнитного центра феноксильного радикала А: чем оно больше, тем медленнее должно проходить взаимодействие радикала А с триалкилбором и выше вероятность обрыва цепи полимеризации. Соответственно должна уменьшаться скорость фотополимеризации ММА. Именно этот эффект наблюдается экспериментально при сравнении скорости фотополимеризации ММА в присутствии *n*-хинонов, близких по своим редокс-характеристикам и различающихся по объему заместителей в хино-

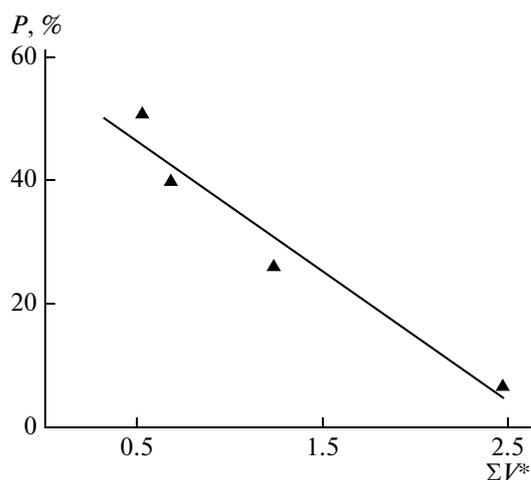


Рис. 2. Зависимость конверсии ММА за 90 мин при фотополимеризации ММА в присутствии системы ТНББ–*n*-хинон от суммы коэффициентов Чартона заместителей при наиболее пространственно экранированной карбонильной группе хинонов (НХ, ББХ, 2,5-ДТББХ и 2,6-ДТББХ) с близкими значениями $E_{1/2}$.

идном кольце (рис. 2). Наиболее показательным является сравнение процессов полимеризации ММА в присутствии ТНББ в сочетании с 2,5-ДТББХ ($R_1 = R_3 = \text{трет-Bu}$, $R_2 = R_4 = H$) и 2,6-ДТББХ ($R_1 = R_4 = H$, $R_2 = R_3 = \text{трет-Bu}$). Оба хинона имеют практически одинаковые значения $E_{1/2}$, равные 0.73 и 0.74 В. Однако если фотополимеризация ММА в присутствии 2,5-ДТББХ осуществляется без периода индукции и с высокой скоростью, то введение 2,6-ДТББХ в систему ММА–ТНББ приводит к появлению длительного периода индукции и понижению скорости фотополимеризации (рис. 1). Можно полагать, что в случае 2,5-ДТББХ процесс развивается по первому направлению. В случае 2,6-ДТББХ объемные трет-бутильные заместители R_2 и R_3 в радикале А экранируют радикальный центр, препятствуя взаимодействию радикала А с молекулой ТНББ, и превалирующим становится реакция феноксильного радикала с радикалом роста, т.е. ингибирование полимеризации.

Зависимости конверсии ММА при фотополимеризации в присутствии систем ТНББ–НХ и ТНББ–2,5-ДТББХ от мольного соотношения между хинонами и боралкилом при разном времени реакции приведены на рис. 3. Для систем с нафтохиноном при малой экспозиции конверсия ММА не зависит от соотношения хинон : боралкил (рис. 3а, кривая 1), но с увеличением времени облучения кривая становится экстремальной с максимумом при $[НХ] : [ТНББ] \approx 1$ (рис. 3а, кривая 2). Для систем с 2,5-ДТББХ обе кривые носят экстремальный характер, причем с ростом экспозиции максимум становится более выраженным и отвечает соотношению $[2,5\text{-ДТББХ}] : [ТНББ] \approx 1$ (облучение 90 мин). (Необходимо уточнить, что данные на рис. 1 и 3 не совпадают, поскольку облучение проводили источниками света различной мощности.) Полученные результаты, а именно, максимум конверсии ММА при соотношении хинон : боралкил, близком к 1 : 1, соответствуют схемам 1 и 2, по которым молекула аддукта-макроинициатора образуется из одной молекулы ТНББ и одной молекулы хинона.

Строение *n*-хинона влияет не только на кинетику процесса, но и на молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Так, более высокая ММ наблюдается в случае ББХ (рис. 4, кривая 1). Начиная со значения 8×10^4 , ММ возрастает линейно с увеличением глубины превращения ММА, а ММР смещается в сторону больших ММ (рис. 5а). Следует отметить, что для системы ТНББ (0.8 мол. %)–*n*-хинон (0.25 мол. %) M_n , рассчитанная с использованием уравнения для “живых” (в том числе и псевдоживых) полимеризационных процессов, при конверсии 60% составляет 2.4×10^4 , что значительно меньше ММ, представленной на рис. 4. По нашему мне-

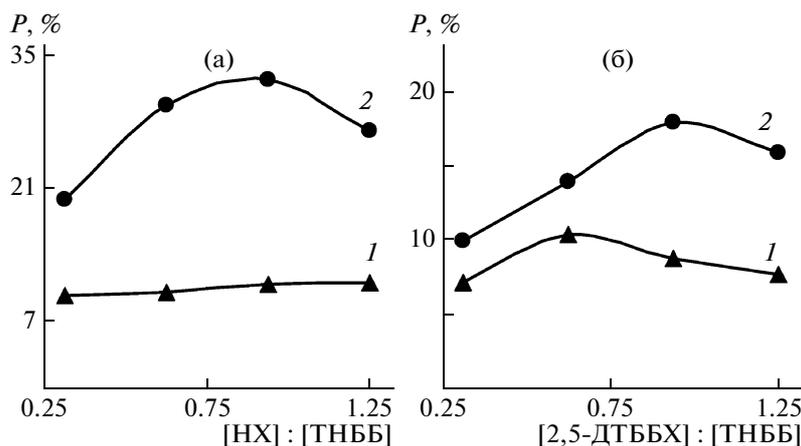


Рис. 3. Зависимость конверсии от соотношения [хинон] : [ТНББ] за 0.5 (1) и 1.5 ч (2) полимеризации ММА в присутствии 0.8 мол. % ТНББ и различных концентрациях НХ (а) и 2,5-ДТББХ (б).

нию, такое отклонение от теоретической зависимости может быть связано с тем, что реализация схемы 1 приводит к образованию неактивного полимера (направление 2), кроме того, часть хинона расходуется, например, на фотовосстановление. Перечисленные превращения вызывают понижение концентрации хинона, что может приводить к отклонению зависимостей, представленных на рис. 4, от расчетных.

В случае НХ и 2,5-ДТББХ молекулярная масса ниже (рис. 4, кривые 2 и 3 соответственно). Однако ММ полимеров, полученных в присутствии НХ, не меняется с глубиной превращения (рис. 4, кривая 2), ММР также остается без изменений (рис. 5б).

При использовании 2,5-ДТББХ (рис. 4, кривая 3), начиная с конверсии 19.7% ММ повышается с 3×10^4 до 6×10^4 . ММР имеет три моды для полимеров с глубиной превращения 17.3% (рис. 5в, кривая 1) и 19.7% (рис. 5в, кривая 2). С увеличением глубины превращения наблюдается расхождение низкомолекулярных мод и накопление высокомолекулярной, при этом положение последней не меняется (рис. 6а, кривая 2). ММР полимера при глубине превращения 23.4% (рис. 5в, кривая 3) – унимодально, его положение соответствует положению высокомолекулярной моды образцов с превращением 17.3 и 19.7% (рис. 5в, кривые 1 и 2). Таким образом, низкомолекулярная фракция ПММА расходуется в процессе полимеризации, а высокомолекулярная накапливается, при этом ММ последней не меняется.

Можно предположить, что наблюдающееся для системы с НХ образование полимера с независимой от конверсии мономера ММ связано с тем, что иницирующий аддукт на основе НХ обладает малой эффективностью. В результате в основном происходит быстрый обрыв “коротких” полимерных цепей и передача цепи на бутильный

радикал. Псевдоживой механизм в условиях фотополимеризации ($T = 30^\circ\text{C}$) реализуется в малой степени. Для 2,5-ДТББХ в силу его большей реакционной способности по отношению к радикалам роста низкомолекулярный иницирующий аддукт образуется быстрее. Соответственно ММ полимера, полученного в присутствии 2,5-ДТББХ ниже на малых степенях превращения, чем в случае НХ (рис. 4). Резкий скачок ММ может быть связан с димеризацией радикалов роста вследствие повышения вязкости среды и высокой стабильностью фенокильного радикала, образующегося при распаде макроинициатора. В случае ББХ процесс полимеризации в основном осуществляется в режиме “живых” цепей.

Важной характеристикой псевдоживой радикальной полимеризации является способность полимеров иницировать полимеризацию при добавлении новой порции мономера. Для изуче-

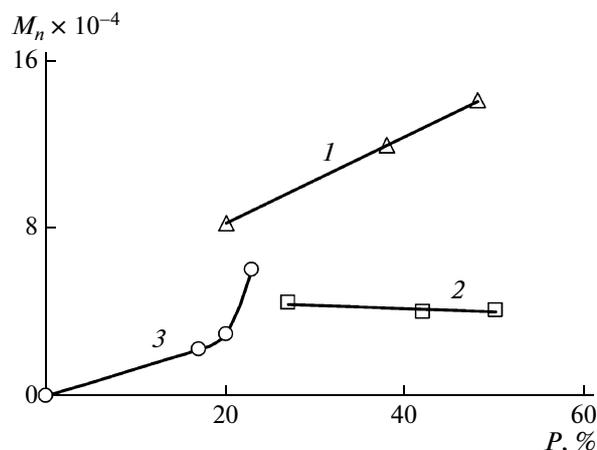


Рис. 4. Зависимость M_n от конверсии для ПММА, полученного в присутствии 0.8 мол. % ТНББ и 0.25 мол. % ББХ (1), НХ (2), 2,5-ДТББХ (3).

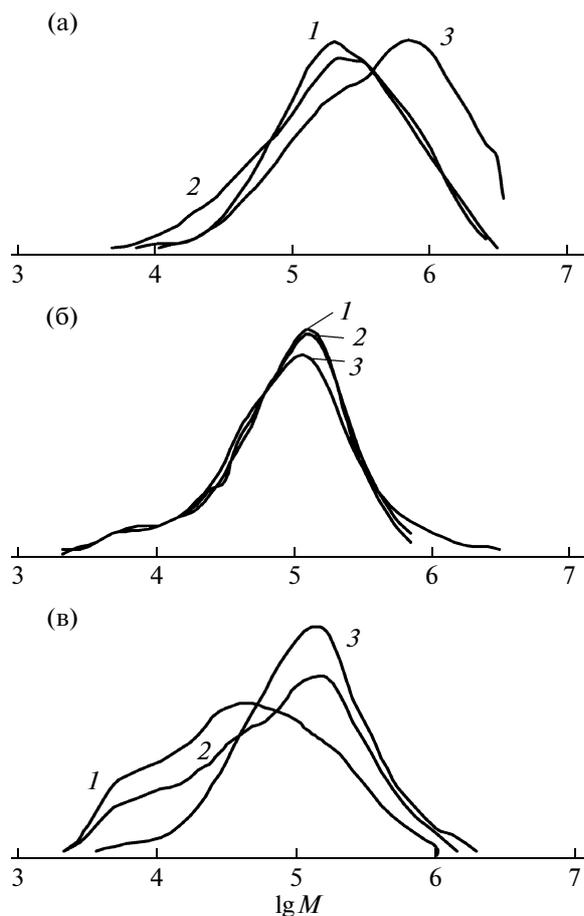


Рис. 5. Кривые ММР образцов ПММА, полученных в присутствии 0.8 мол. % ТНББ и по 0.25 мол. % ББХ (а), НХ (б) и 2,5-ДТББХ (в). Глубина превращения: а – 17.8 (1), 37,1 (2) и 45.5 (3); б – 27.1 (1), 42.3 (2) и 50.4 (3); в – 17.3 (1), 19.7 (2) и 23.4 (3).

ния постэффекта были выбраны образцы ПММА, полученные фотополимеризацией композиций, содержащих 0.8 мол. % ТНББ и 0.8 мол. % хинонов. Время облучения составило 90 мин. Конверсия ММА при получении полимера в присутствии НХ равна 26.4% ($M_w/M_n = 1.88$), в случае 2,5-ДТББХ – 18.0% ($M_w/M_n = 2.69$). Установлено, что в таких условиях оба полимера инициирует темновую полимеризацию ММА. При этом в случае НХ образуется полимер, ММР которого содержит две моды: низкомолекулярную (рис. 6а, кривая 1), отвечающую исходному аддукту-макроинициатору и высокомолекулярную, соответствующую полимеру, образуемому по механизму “живых” цепей (рис. 6а, кривая 2). Необходимо отметить, что при 30°C в условиях УФ-инициированной полимеризации механизм “живых” цепей для системы на основе НХ реализуется в малой степени. В случае 2,5-ДТББХ постэффект наблюдается уже при фотополимеризации (рис. 5в). Использование в качестве мак-

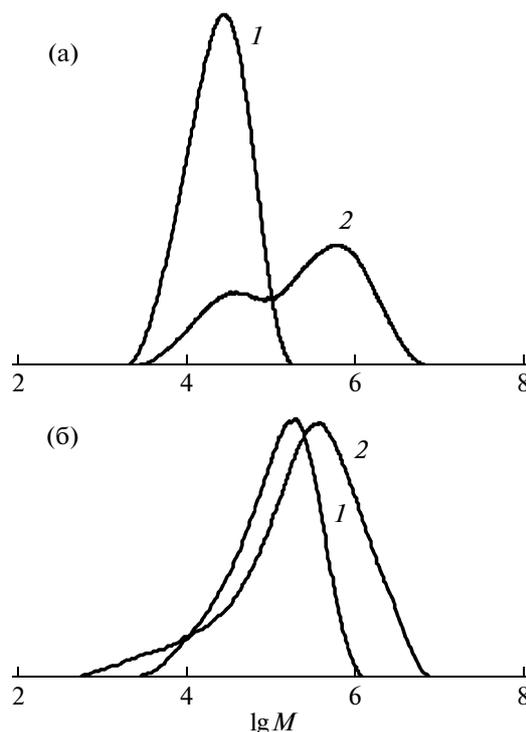


Рис. 6. Кривые ММР макроинициатора (1), полученного в присутствии 0.8 мол. % ТНББ и 0.8 мол. % НХ (а) или 2,5-ДТББХ (б), и “вторичного” ПММА (2).

ро-инициатора полимера, полученного в присутствии 2,5-ДТББХ, приводит к равномерному смещению ММР в область высоких ММ (рис. 6), т.е. происходит одновременный рост большинства полимерных цепей. Это свидетельствует о большей эффективности такого макроинициатора по сравнению с аддуктом на основе НХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Додонов В.А. // Металлоорганические соединения и радикалы / Под ред. М.И. Кабачника. М.: Наука, 1985. С. 40.
2. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 137.
3. Додонов В.А., Старостина Т.И., Гуцин А.В., Гарусова Ж.В., Пузакова А.Г. А.с. 2140931 Россия // Б.И. 1999. № 31. С. 15.
4. Додонов В.А., Гарусова Ж.В., Орлова З.В., Старостина Т.И. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 11. С. 1831.
5. Додонов В.А., Гарусова Ж.В., Старостина Т.И., Беганцова Ю.Е. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1483.
6. Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Лопатин М.А., Скацова А.А. // Изв. РАН. 2004. № 10. С. 2114.
7. Додонов В.А., Кузнецова Ю.Л., Вилкова А.И., Скучилина А.С., Неводчиков В.И., Белодед Л.Н. // Изв. РАН. 2007. № 6. С. 1119.

8. Михайлов Б.М., Бубнов Ю.Н. Борорганические соединения в органическом синтезе. М.: Наука, 1977.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Д., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
10. Практикум по органическому синтезу. Уч. пособие для студентов пед. институтов. М.: Просвещение, 1974.
11. Ley K., Muller E. // Chem. Ber. 1956. № 6. S. 1402.
12. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
13. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Л.: Химия, 1972.
14. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. М.: Химия, 1974.
15. Тюдеш Ф., Шиманди Л. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 8. С. 1271.
16. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977.
17. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1959.
18. Бучаченко А.Л. Стабильные радикалы. М.: АН СССР, 1963.

УДК 541.64:547(538.141+256.2+258.2)

СИНДИОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С ДИАЛКАНОЛАМИНАМИ – ТИТАНОКАНОВ И *бис*-ТИТАНОКАНОВ¹

© 2010 г. И. В. Василенко*, С. В. Костюк*, К. В. Зайцев**, П. М. Недорезова***,
Д. А. Леменовский**, С. С. Карлов**

* Учреждение Белорусского государственного университета
“Научно-исследовательский институт физико-химических проблем”
220030 Беларусь, Минск, ул. Ленинградская, 14

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

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

Поступила в редакцию 04.11.2008 г.

Принято в печать 09.06.2009 г.

Исследована синдиоспецифическая полимеризация стирола в присутствии комплексов титана с диалканоламидами – *бис*-титаноканов и титанокана, активированных индивидуальным MAO или комбинированным сокатализатором MAO/ТИБА. Показано, что данные катализаторы более активны и стереоспецифичны при их активации комбинированным сокатализатором ([ТИБА]–[MAO] ≤ 0.13) по сравнению с MAO: активность ≤ 18 и 9 кг ПС/моль Ti ч, синдиотактичность ПС ≤ 76% и 60% соответственно. Полимеры, синтезированные в присутствии *бис*-титаноканов, характеризуются $M_n \leq 4.5 \times 10^4$ и $T_{пл} \leq 268^\circ\text{C}$, а также относительно узким молекулярно-массовым распределением (≤ 2.5).

Синдиотактический ПС является перспективным инженерным пластиком, способным в ближайшем будущем создать конкуренцию поликонденсационным полимерам [1]. В отличие от изотактического ПС, синтезированного еще Natta [2], данный полимер характеризуется более высокой температурой плавления и скоростью кристаллизации, а также имеет хорошую термостойкость, высокую прочность и низкую диэлектрическую постоянную [3]. В настоящее время синдиотактический ПС выпускают компании “Dow Chemical” и “Idemitsu Petrochemical” под торговыми марками Questra и Xarec [3, 4].

Впервые синдиотактический ПС был синтезирован в конце 80-х гг Ishihara с сотрудниками [5, 6] в присутствии циклопентадиенилтитантрихлорида (CrTiCl_3), активированного полиметилалюмоксаном (MAO). В дальнейшем было установлено, что соединения титана с более объемными π -лигандами – замещенными циклопентадиенильными [7–11] и инденильными [12], а

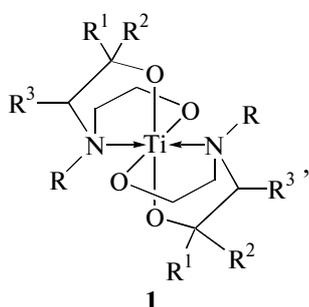
также незамещенными инденильными [13] и η^5 -октагидрофлуоренильными [14, 15] проявляют более высокую активность и стереоспецифичность в полимеризации стирола по сравнению с CrTiCl_3 . Было показано, что модификация не только π -лигандов, но и σ -лигандов влияет на активность катализатора: CrTiF_3 [16] и $\text{CrTiCl}_2(\text{OR})$ [9, 10, 17] более активны в полимеризации стирола, чем CrTiCl_3 . Более того, недавно был синтезирован и исследован в полимеризации стирола ряд новых комплексов титана с полидентатными σ -лигандами: моноциклопентадиенильные комплексы титана с производными моноалканоламинов [18], диалканоламинов (металлоканы) [19, 20] и триалканоламинов (металлатраны) [21, 22]. Последние характеризуются высокой термостабильностью и сохраняют активность даже при длительном контакте с воздухом, что делает их весьма перспективными с точки зрения промышленного использования.

В последние годы все больше внимания уделяется синтезу новых так называемых постметаллоценовых катализаторов полимеризации олефинов на основе переходных металлов IV–VIII групп [23–25]. Ряд недостатков, присущих их предшественникам металлоценам, обуславливает повышенный интерес к постметаллоценам. Прежде всего

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-90021-Бел_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (коды проектов X08P-199 и X06P-165).

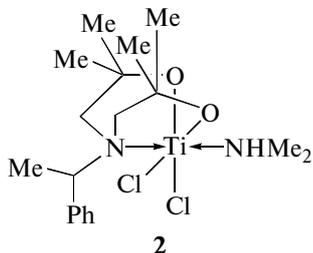
это использование высоких концентраций дорогостоящего MAO, а также высокая чувствительность металлоценовых катализаторов к примесям, присутствующим в системе мономер–растворитель. На сегодняшний день постметаллоценовые катализаторы достаточно интенсивно исследуют в полимеризации этилена [23, 24, 26, 27], пропилена [24, 28–31] и высших α -олефинов [29, 32–36], тогда как работ по полимеризации стирола на удивление немного [18–22, 37–40].

В настоящей статье представлены результаты исследования полимеризации стирола в присутствии новых синтетически доступных и термически стабильных постметаллоценовых катализаторов — хелатных комплексов титана с диалканол-аминами *бис*-титаноканов,



1

где $R = \text{CH}_2\text{Ph}$; $R^1, R^2, R^3 = \text{H}$ (1a); $R = \text{Me}$; $R^1 = \text{H}$; $R^2, R^3 = \text{Ph}$ (эритро-) (1б), и титанокана



2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол обрабатывали 10%-ным раствором KOH, многократно промывали водой, сушили CaCl_2 , затем CaH_2 и дважды перегоняли над CaH_2 при пониженном давлении. Толуол обрабатывали концентрированной серной кислотой, затем промывали раствором гидрокарбоната натрия и водой, сушили CaCl_2 , кипятили и перегоняли над CaH_2 в инертной атмосфере. Далее толуол абсолютировали кипячением над натрием в присутствии бензофенона до появления интенсивной синей окраски, перегоняли и хранили в сосуде Шленка под аргоном. Триизобутилалюминий (ТИБА) (1 М раствор в гексане), MAO (10%-ный раствор в толуоле) фирмы “Aldrich” использовали без дополнительной очистки. Катализаторы 1а, 1б, 2 синтезированы в лаборатории координационных металлоорганических соединений хими-

ческого факультета МГУ им. М.В. Ломоносова согласно методикам, описанным в работе [41, 42].

ММ и ММР исследовали методом ГПХ на приборе “Spectra Physics”, снабженном двумя колонками (PL gel, 5 мкм, 300 мм, 500 и 100 Å) при 30°C с использованием ТГФ в качестве элюента. Систему колонок калибровали по ПС-стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \leq 1.05$ (Polymers Lab, Germany)). Образцы для ГПХ и спектроскопии ЯМР при длительном нагревании растворяли в ТГФ и CDCl_3 соответственно. Микроструктуру, среднечисленную молекулярную массу и содержание олефиновых концевых групп (функциональность) ПС определяли методом спектроскопии ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H на приборе “Bruker AC-400” с рабочей частотой 100.6 и 400 МГц. M_n и функциональность ($F_n(\omega)$) полученных полимеров рассчитывали из данных спектров ЯМР ^1H по уравнениям $M_n = 104 \times [3I(2)/I(\alpha)]$ и $F_n = 3I(\omega)/2I(\alpha)$, где $I(\alpha)$, $I(\omega)$, $I(2)$ — интенсивность сигналов протонов головной метильной (α), концевой олефиновой (ω) и метиновых протонов (2) основной цепи ПС. Температуру плавления $T_{\text{пл}}$ и кристаллизации $T_{\text{кр}}$ образцов определяли методом ДСК на приборе “Perkin-Elmer DSC Pyris 1” со скоростью нагревания и охлаждения 20 град/мин. Масс-спектры полимеров в варианте MALDI-TOF-MS регистрировали на приборе “Autoflex (Bruker)” с использованием в качестве матрицы *транс*-2-[3-(4-*трет*-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилен]малонитрила и добавкой CF_3COOAg в качестве катионизирующего агента; для калибровки применяли ПС с $M_n = 2 \times 10^3$. Образцы готовили по стандартной методике.

Полимеризацию и приготовление растворов катализаторов осуществляли в атмосфере сухого аргона. В реактор загружали в следующем порядке: толуол, стирол, MAO и, если необходимо, ТИБА. При достижении заданной температуры в реактор вводили раствор катализатора в толуоле. Реакцию прекращали введением в реактор смеси этанола и HCl (10%-ный раствор). Полученный полимер отделяли от реакционной среды, промывали многократно спиртом и сушили в вакууме при 60–75°C до постоянной массы. Степень синдиотактичности χ определяли как отношение массы не растворимого в МЭК полимера к массе исходного образца после его экстракции МЭК в течение 6 ч. Детальное описание типичного эксперимента представлено ниже (табл. 1, опыт 10): реакцию начинали при 90°C введением 2.2 мл раствора катализатора 1б в толуоле (5×10^{-3} моль/л, 1.1×10^{-5} моля) к смеси общим объемом 7.8 мл, содержащей стирол (3.8 мл, 3.3×10^{-2} моля), MAO (1.75 мл, 2.6×10^{-3} моля), ТИБА (0.45 мл, 4.4×10^{-4} моля) и толуол (1.8 мл). Через 4 ч в реактор вводили 40 мл 10%-ного раствора HCl в спирте.

Таблица 1. Синдиоспецифическая полимеризация стирола в присутствии комплексов 1а, 1б и 2 ($[Ti] = 1.1 \times 10^{-3}$ моль/л, [стирол] : $[Ti] = 3000$, продолжительность полимеризации 4 ч, растворитель толуол)

Опыт, №	Катализатор	$[Al]_{\text{общ}}/[Ti]$	$[Al]_{\text{ТИБА}}/[Ti]$	Температура полимеризации, °С	Активность, кг/моль Ti ч	Конверсия, %	$M_n^* \times 10^{-3}$		M_w/M_n^*	χ^{**} , %
							ГПХ	ЯМР		
1	1а	300	0	70	3.4	4.4	44.7	41.2	2.4	39
2	1а	300	20	70	6.8	8.7	—	32.5	—	72
3	1а	300	40	70	7.1	9.0	27.6	27.7	2.6	58
4	1а	300	105	70	4.5	5.7	—	20.8	—	40
5	1а	200	200	70	8.8	10.7	4.3	—	4.2	0
6	1а	300	40	90	10.2	12.9	16.8	15.6	2.4	72
7***	1а	1200	170	90	14.5	18.4	9.0	8.7	2.2	70
8	1б	300	20	70	6.6	7.8	24.2	—	3.0	58
9	1б	300	0	90	8.9	12.1	38.7	46.0	2.2	62
10	1б	300	20	90	11.4	13.5	16.2	20.7	2.4	76
11	1б	300	40	90	8.4	10.0	14.1	19.2	2.3	58
12	1б	300	105	90	5.2	6.2	12.6	16.3	2.0	30
13***	1б	1200	85	90	18.3	21.6	8.5	12.3	1.9	74
14	2	300	0	70	5.0	3.3	6.4	33.4	8.3	14
15	2	300	20	70	5.4	3.5	—	—	—	—
16	2	300	20	70	3.5	4.6	5.4	10.5	8.5	72
17	2	300	20	90	4.4	5.7	—	—	—	—
18***	2	1200	85	90	7.9	10.1	9.9	10.7	2.3	58

* Для образцов, не растворимых в МЭК.

** Степень синдиотактичности (отношение массы полимера, не растворимого в МЭК, к массе полимера до экстракции), %.

*** $[Ti] = 0.7 \times 10^{-3}$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты полимеризации стирола в присутствии *бис*-титаноканов 1а, 1б и титанокана 2 представлены в табл. 1. Как правило, указанные катализаторы, активированные индивидуальным MAO, проявляют невысокую активность в полимеризации стирола (табл. 1, опыты 1, 9 и 14). Учитывая установленный ранее активирующий эффект ТИБА в синдиоспецифической полимеризации стирола на каталитической системе $SrTiCl_3/MAO$ [43], нами было изучено влияние концентрации ТИБА в сокатализаторе на активность хелатных комплексов 1 и 2 в полимеризации стирола, а также свойства образующихся полимеров.

Как видно из табл. 1, катализатор 1а проявляет более высокую активность в полимеризации стирола при его активации ТИБА (опыт 5) по сравнению с MAO (опыт 1). Однако если каталитическая система 1а/MAO характеризуется достаточно низкой стереоспецифичностью ($\chi \sim 39\%$), то в системе 1а/ТИБА образуется полностью атактический полимер. Напротив, использование комбинированного сокатализатора (MAO/ТИБА) приводит к увеличению как активности, так и стереоспеци-

фичности катализатора 1а (табл. 1). Детальное исследование полимеризации стирола в присутствии комбинированного сокатализатора с различным соотношением [ТИБА]/[MAO] показало, что зависимости активности и стереоспецифичности 1а от концентрации ТИБА в сокатализаторе проходят через максимум при соотношении $[ТИБА] : [MAO] = 0.13 : 1$ (активность 7.1 кг/моль Ti ч; табл. 1, опыт 3) и $0.07 : 1.0$ ($\chi \sim 72\%$, опыт 2). Наблюдаемое увеличение активности при замене части MAO на ТИБА может быть связано с повышенной способностью последнего к восстановлению титана. Действительно, хорошо известно, что активными центрами стереоспецифической полимеризации стирола являются соединения трехвалентного титана, полученные *in situ* восстановлением Ti(IV) [44].

Из данных табл. 1 также следует, что значительного роста активности катализатора можно добиться за счет повышения температуры полимеризации и соотношения $[Al]_{\text{общ}} : [Ti]$. Действительно, каталитическая система 1а/MAO/ТИБА проявляет максимальную активность в полимеризации стирола при соотношении $[Al]_{\text{общ}} : [Ti] = 1200$ и температуре 90°C (табл. 1, опыты 6 и 7). Стереоспецифичность

каталитической системы 1а/МАО–ТИБА также возрастает с увеличением температуры полимеризации (табл. 1, опыты 3 и 6). Интересно, что для металлоценовых систем, как правило, характерно уменьшение степени синдиотактичности как с ростом соотношения [Al] : [Ti], так и с повышением температуры полимеризации [12]. Напротив, для циклопентадиенилтитанатранов и циклопентадиенилтитаноканов, активированных модифицированным триизобутилалюминием МАО, степень синдиотактичности не зависит от температуры полимеризации и соотношения [Al] : [Ti] [19–22].

Каталитический комплекс 1б проявляет сходие с катализатором 1а активность и стереоспецифичность при активации как индивидуальным МАО, так и комбинированным сокатализатором (МАО/ТИБА) (табл. 1). Как и в случае комплекса 1а, для катализатора 1б активирующая способность ТИБА наблюдается только при небольшом его содержании в сокатализаторе: максимальная активность и стереоспецифичность катализатора достигаются при соотношении [ТИБА] : [МАО] = 0.07 : 1 (табл. 1, опыты 8–12). Наконец, увеличение соотношения [Al]_{общ} / [Ti] также приводит к возрастанию активности 1б, практически не влияя при этом на его стереоспецифичность (опыты 10 и 13).

Полимеры, синтезированные с использованием каталитических систем *bis*-титанокан (1а, 1б)/МАО, имеют достаточно высокую молекулярную массу ($M_n \leq 4.5 \times 10^4$). Необходимо отметить, что ММ, определенные методом ГПХ, хорошо коррелируют со значениями M_n , рассчитанными по данным спектроскопии ЯМР ¹H (табл. 1). Несколько завышенные значения M_n (ЯМР) для высоких ММ по сравнению с M_n (ГПХ) обусловлены плохим разрешением сигналов головной группы СН₃, используемых при расчете M_n (см. экспериментальную часть). Замена части МАО на ТИБА, повышение температуры полимеризации или увеличение соотношения [Al]_{общ} : [Ti] приводят к существенному уменьшению ММ полимеров (табл. 1). Это, с одной стороны, связано с возрастанием вероятности протекания реакции передачи цепи на алюминийорганическое соединение при введении в систему ТИБА или большого избытка МАО, а с другой – увеличением интенсивности β-Н элиминирования с повышением температуры полимеризации.

Практически все полимеры, синтезированные на каталитических системах *bis*-титанокан/МАО, имеют относительно узкое ММР (≤ 2.5) (табл. 1). Однако, как видно на рис. 1, ММР полистиролов, полученных в системах 1а/МАО и 1а/МАО/ТИБА, бимодальное (кривые 1 и 3), что указывает на образование двух типов активных центров. Поскольку скорость полимеризации на этих центрах существенно различается, преимущественно об-

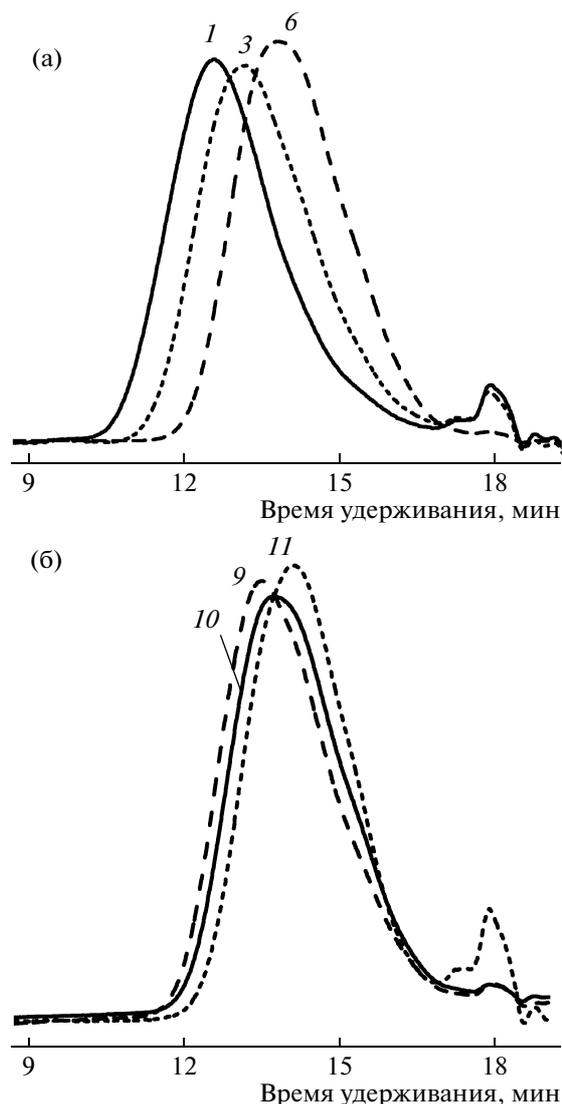


Рис. 1. Кривые ММР полистиролов, полученных на катализаторах 1а (а) и 1б (б). Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

разуется высокомолекулярный синдиотактический ПС (основной пик), а содержание низкомолекулярной фракции незначительно (менее 5%). С увеличением температуры полимеризации пик при высоких временах удерживания исчезает, и ММР становится унимодальным (рис. 1, кривая б), т.е. в системе формируется только один тип активных центров.

Интересно, что при повышении концентрации ТИБА в катализаторе, как при уменьшении температуры реакции, появляется второй пик в области низких ММ на гель-хроматограммах ПС, синтезированных в присутствии *bis*-титаноканов (рис. 1б). Так, полимеры, полученные полимеризацией стирола при 90°С на каталитической системе 1б/МАО/ТИБА при соотношении

Таблица 2. Теплофизические характеристики ПС, полученных на *бис*-титаноканакх*

Катализатор	[Al] _{общ} /[Ti]	[Al] _{ТИБА} /[Ti]	Температура полимеризации, °С	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	K^{**} , %
1а	300	0	70	266	233	51
1а	300	40	70	266	236	62
1а	300	40	90	265	227	46
16	300	20	70	268	232	55
16	300	20	90	264	233	46
16	300	105	90	263	233	52

* Для образцов ПС, не растворимых в МЭК.

** Степень кристалличности (K) полимеров рассчитывали по формуле $K = \Delta H_{пл} \times 100 / \Delta H_{пл}^{\circ}$, %, где $\Delta H_{пл}^{\circ} = 53.2$ Дж/г [45].

[ТИБА] : [MAO] ≤ 0.13 характеризуются унимодальным ММР, тогда как при соотношении [ТИБА] : [MAO] = 0.38 ММР становится бимодальным (рис. 1б).

В работе была также исследована полимеризация стирола в присутствии титанокана 2, активированного как индивидуальным MAO, так и комбинированным сокатализатором. Из табл. 1 следует, что в целом активность и стереоспецифичность комплекса 2 в полимеризации стирола меньше по сравнению с катализаторами 1а

и 1б. Замена небольшого количества MAO на ТИБА ([ТИБА] : [MAO] = 0.07 : 1.0) приводит к повышению активности катализатора 2 и к значительному увеличению его стереоспецифичности ($\chi = 14-72\%$) (табл. 1, опыты 14–18). Для катализатора 2, как и для комплексов 1а и 1б, характерно увеличение активности при повышении температуры полимеризации и соотношения [Al]_{общ} : [Ti] (опыты 16–18). Однако в отличие от ПС, полученных на *бис*-титаноканакх, полимеры, синтезированные в присутствии комплекса 2, характеризуются достаточно широким и полимодальным молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n \sim 8$), которое существенно сужается (до ~ 2.3) и становится унимодальным при повышении температуры реакции до 90°C (табл. 1).

Таким образом, каталитические системы на основе *бис*-титаноканов и титаноканов в зависимости от условий полимеризации (температура, отношение [ТИБА] : [MAO] в сокатализаторе) могут действовать как “single-site” катализаторы или формировать два или более типа активных центров.

Теплофизические характеристики ПС, синтезированных в присутствии комплексов 1а и 1б, приведены в табл. 2. Все полученные полимеры имеют достаточно высокую температуру плавления, превышающую $T_{пл}$ синдиотактического ПС, полученного в системе $\text{CrTiCl}_3/\text{MAO}$ ($T_{пл} = 258-260^\circ\text{C}$) [8, 16]. Следует также отметить, что и температура плавления, и степень кристалличности ПС, рассчитанная согласно работе [45], увеличиваются с понижением температуры реакции (табл. 2).

Интересно, что полимеры, синтезированные на каталитических системах 1а(16)/MAO/ТИБА, характеризуются двумя эндотермическими пика-

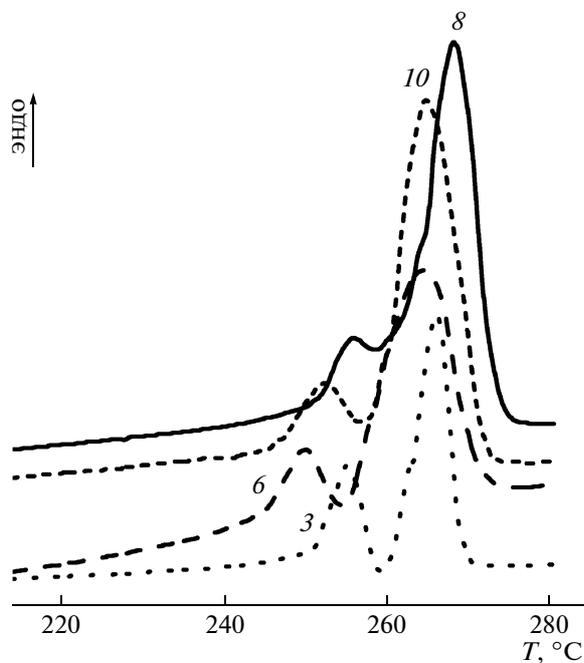


Рис. 2. Термограммы ДСК полистиролов, синтезированных на каталитических системах 1а/MAO/ТИБА (кривые 3 и 6) и 1б/MAO/ТИБА (кривые 8 и 10).

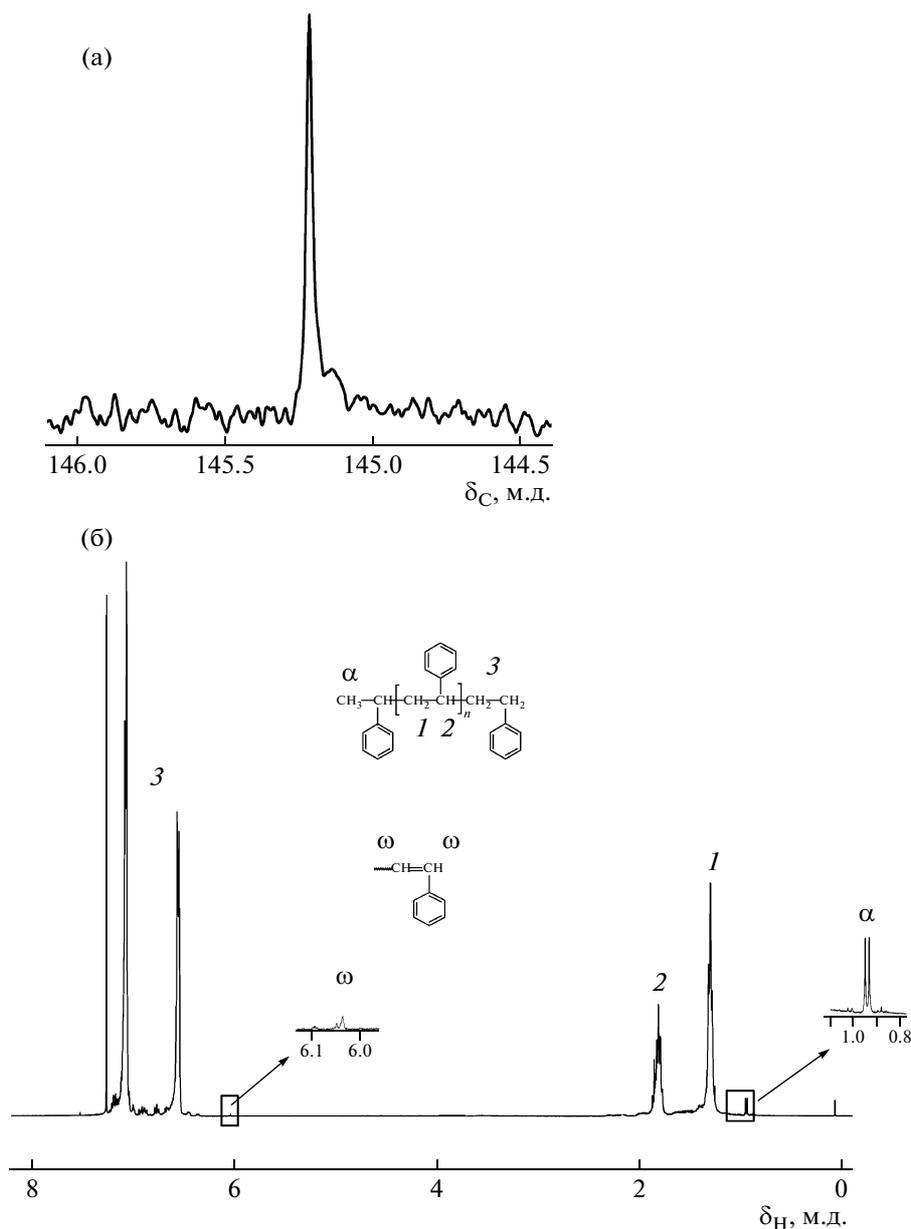


Рис. 3. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C ипсо-атома углерода бензольного кольца (а) и спектр ЯМР ^1H не растворимого в МЭК полистирола (б) с $M_n = 8730$ ($F_n(\omega) = 0.4$) (табл. 1, опыт 7).

ми плавления (рис. 2). Появление нескольких пиков плавления в исследуемых полимерах, с одной стороны, может быть обусловлено различными кристаллическими полиморфными структурами синдиотактического ПС [10], а с другой – разной способностью к кристаллизации коротких и длинных цепей полимера [3, 46]. Подобное “расщепление” пика плавления синдиотактического ПС было найдено ранее при полимеризации стирола в системе $\text{VzCrTiCl}_3/\text{MAO}$ (обнаружено три пика плавления [46]) и в системе $\text{Cr}^*\text{TiCl}_2(\text{OR}^*)/\text{MAO}$ (два пика) [10].

Микроструктуру и функциональность ПС оценивали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H . В спектре ЯМР ^{13}C (рис. 3а) полимера после его экстракции МЭК наблюдается четко выраженный индивидуальный сигнал атома углерода С 1 бензольного кольца при 145.2 м.д., соответствующего последовательностям синдиотактических $[\text{rrrrrr}]$ ($[\text{rrrrrr}] \sim 99\%$) гептад [47, 48]. В спектре ЯМР ^1H того же образца ПС метиленовые (1, 1.3 м.д.), метиновые (2, 1.8 м.д.) и ароматические (3, 6.6 и 7.1 м.д.) протоны основной цепи проявляются в виде хорошо разрешенных сигналов (рис. 3б), что также указывает на

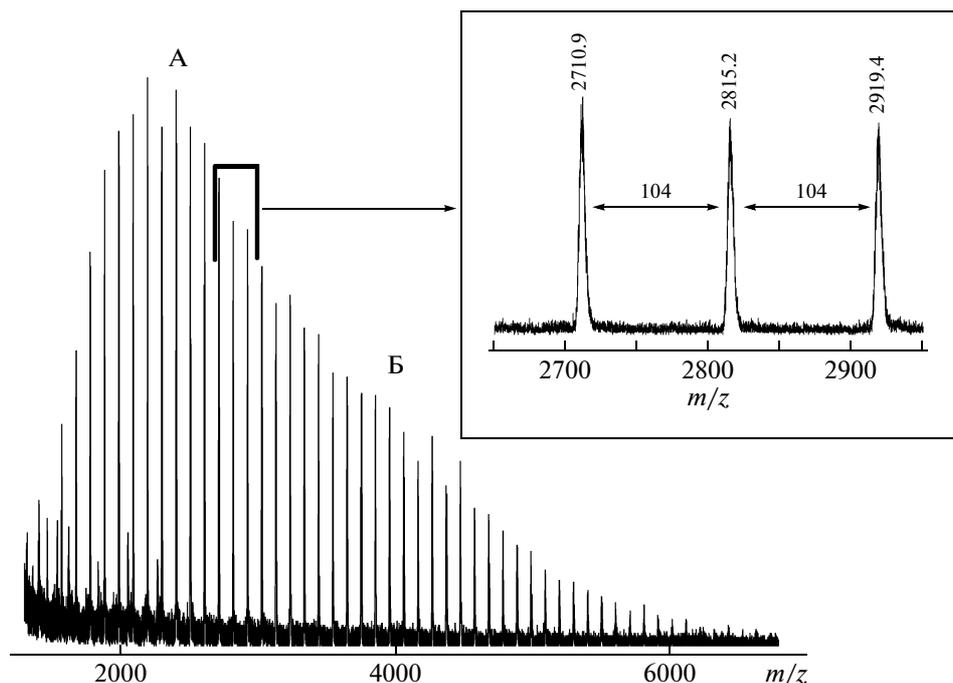
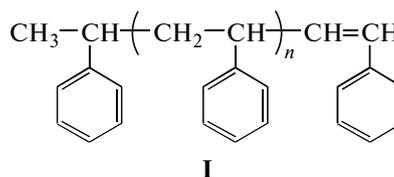


Рис. 4. Масс-спектр MALDI-TOF полистирола (табл. 1, опыт 7). Пояснения в тексте.

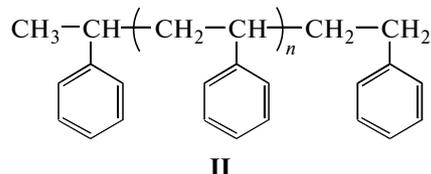
образование стереорегулярного полимера. Кроме резонансов протонов основной цепи в спектре обнаружены малоинтенсивные сигналы протонов головной $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{Ph})$ (α : 0.96 м.д.) [49] и концевой $\text{-CH=CH}(\text{Ph})$ (ω : 6.05 м.д.) групп [49, 50]. Присутствие в полимере исключительно метильных головных групп свидетельствует о том, что практически все макромолекулы образуются в результате внедрения мономера по связи Ti-H . Такие активные центры формируются либо в результате $\beta\text{-H}$ -элиминирования, либо за счет передачи цепи на ТИБА с последующим разложением метастабильных частиц $\text{Ti-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ на Ti-H и изобутилен [49, 51]. В первом случае образуются олефиновые ($\text{-CH=CH}(\text{Ph})$), а во втором – насыщенные концевые группы ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{Ph})$). Среднечисленная функциональность $F_n(\omega)$ полимеров, рассчитанная по отношению интегральной интенсивности протонов концевой олефиновой группы ω к интенсивности протонов головной метильной группы α , равна ~ 0.4 независимо от содержания ТИБА в сокатализаторе. Это указывает на преимущественное протекание в системах *бис*-титанокан/МАО и *бис*-титанокан/ТИБА/МАО реакции передачи цепи на алюминий-органическое соединение (ТИБА или МАО) по сравнению с $\beta\text{-H}$ -элиминированием.

Более полную информацию о функциональности синтезированных полимеров можно получить при помощи масс-спектрологии MALDI-TOF. Предварительный анализ спектра (рис. 4) показывает, что пики сдвинуты относительно

друг друга по шкале m/z на величину, равную 104, которая соответствует ММ мономерного звена ПС. Компьютерная обработка полученного спектра позволила выявить две серии пиков с максимумами распределения при $m/z = 2400$ (А) и 4000 (Б) (рис. 4). Следует отметить, что абсолютные значения ММ для гомологов группы А соответствуют структуре $(M_n = 104.1n + 105$ (головная группа) + 103 (концевая группа), где n – степень полимеризации)



тогда как значения ММ для гомологов группы Б – структуре $(M_n = 104.1n + 105$ (головная группа) + 105 (концевая группа))



Согласно результатам масс-спектрологии MALDI-TOF, макромолекулы синдиотактического ПС формируются за счет внедрения молекулы мономера по связи Ti-H , а основными процессами ограничения цепи являются $\beta\text{-H}$ -элиминирование и передача цепи на алюми-

нийорганическое соединение. Эти данные полностью согласуются с результатами спектроскопии ЯМР ^1H (рис. 3б).

Резюмируя данные масс-спектрологии MALDI-TOF, можно сказать, что в системах бис-титанокан/MAO/ТИБА образуется два типа активных центров, формирующих макромолекулы различной длины и функциональности, и, следовательно, с различными константами скорости роста и передачи цепи. Полученные результаты хорошо соответствуют данным ДСК и ГПХ, которые также свидетельствуют об образовании активных центров по крайней мере двух типов при полимеризации стирола в системах на основе бис-титаноканов и титанокана. Для более полного понимания природы возникновения активных центров разного типа и механизма полимеризации стирола в присутствии титаноканов и бис-титаноканов необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, проведенные исследования показали, что комплексы титана с диалканолами — бис-титаноканы (1а, 1б) и титанокан (2) — проявляют умеренную активность и стереоспецифичность в полимеризации стирола при активации их индивидуальным MAO (активность до 9 кг ПС/моль Ti ч, $\chi \leq 60\%$). Использование комбинированного сокатализатора (MAO/ТИБА) позволяет существенно увеличить как активность (до 18 кг ПС/моль Ti ч), так и стереоспецифичность ($\chi \leq 76\%$). Синтезированные полимеры, как правило, характеризуются достаточно высокими ММ, температурой плавления и относительно узким ММР ($M_w/M_n \leq 2.5$). Методами спектроскопии ЯМР ^1H и MALDI-TOF установлено, что процесс полимеризации протекает за счет внедрения молекул мономера по связи Ti—H, а передача цепи на алюминийорганическое соединение (MAO, ТИБА) и β -H-элиминирование являются основными процессами ограничения цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Г.П. // Пласт. массы. 1998. № 3. С. 25.
2. Natta G., Pino P., Mazzanti G. // Chem. Abstrs. 1956. V. 50. № 21. P. 52423.
3. Malanga M. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 23. P. 1869.
4. Mühlaupt R. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 2. P. 289.
5. Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto M., Uoi M. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 9. P. 2465.
6. Ishihara N., Kuramoto M., Uoi M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 12. P. 3356.
7. Sun X., Xie J., Zhang H., Huang J. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 8. P. 1903.
8. Liu J., Ma H., Huang J., Qian Y., Chan A.S.C. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 3. P. 543.
9. Kucht A., Kucht H., Barry S., Chien J.C.W., Rausch M.D. // Organometallics. 1993. V. 12. № 8. P. 3075.
10. Qian Y., Zhang H., Zhou J., Zhao W., Sun X., Huang J. // J. Mol. Catal., Chem. 2004. V. 208. № 1–2. P. 45.
11. Flores J.C., Chien J.C.W., Rausch M.D. // Organometallics. 1994. V. 13. № 11. P. 4140.
12. Foster P., Chien J.C.W., Rausch M.D. // Organometallics. 1996. V. 15. № 9. P. 2404.
13. Ready T.E., Day R.O., Chien J.C.W., Rausch M.D. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 21. P. 5822.
14. Schellenberg J., Newman T.H. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 9. P. 1733.
15. Schellenberg J. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 12. P. 3026.
16. Kaminsky W., Lenk S., Scholz V., Roesky H.W., Herzog A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 7647.
17. Liu J., Ma H., Huang J., Qian Y. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 9. P. 2055.
18. Chen J., Li Y.-S., Wu J.-Q., Hu N.-H. // J. Mol. Catal., Chem. 2005. V. 232. № 1–2. P. 1.
19. Kim Y., Han Y., Do Y. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 634. № 1. P. 19.
20. Chen J., Zheng Z.-J., Pan L., Pan D., Li Y.-S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 8. P. 1562.
21. Kim Y., Hong E., Lee M.H., Kim J., Han Y., Do Y. // Organometallics. 1999. V. 18. № 1. P. 36.
22. Kim Y., Han Y., Hwang J.-W., Kim M.W., Do Y. // Organometallics. 2002. V. 21. № 6. P. 1127.
23. Иванчѳв С.С. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 7. С. 669.
24. Брыляков К.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 3. С. 279.
25. Gibson V.C., Spitzmesser S.K. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 1. P. 283.
26. Иванчѳв С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Иванчѳва Н.И., Олейник И.И., Серушкин М.И., Олейник Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2053.
27. Gibson V.C., Maddox P.J., Newton C., Redshaw C., Solan G.A., White A.J.P., Williams D.J. // Chem. Commun. 1998. № 16. P. 1651.
28. Hasan T., Ioku A., Nishii K., Shiono T., Ikeda T. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 10. P. 3142.
29. Domski G.J., Rose J.M., Coates G.W., Bolig A.D., Brookhart M. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 1. P. 30.
30. Бравая Н.М., Недорезова П.М., Цветкова В.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 49.
31. Ришина Л.А., Галашина Н.М., Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Бульчев Б.М., Белоконь Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 2. С. 208.
32. Manivannan R., Sundararajan G. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 21. P. 7883.
33. Baumann R., Davis W.M., Schrock R.R. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 16. P. 3830.
34. Scollard J.D., McConville D.H., Vittal J.J., Payne N.C. // J. Mol. Catal., Chem. 1998. V. 128. № 2–3. P. 201.
35. Hagihara H., Shiono T., Ikeda T. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 10. P. 3184.

36. *Merna J., Cihlar J., Kucera M., Deffieux A., Cramail H.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 3. P. 303.
37. *Bialek M., Cramail H., Deffieux A., Guillaume S.M.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 11. P. 2678.
38. *Schellenberg J.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 10. P. 2259.
39. *Capacchione C., Proto A., Ebeling H., Mülhaupt R., Möller K., Spaniol T.P., Okuda J.* // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 17. P. 4964.
40. *Flores J.C., Chien J.C.W., Rausch M.D.* // Organometallics. 1995. V. 14. № 4. P. 2106.
41. *Zaitsev K.V., Bermesher M.V., Samsonov A.A., Oprunenko J.F., Churakov A.V., Howard J.A.L., Karlov S.S., Zaitseva G.S.* // New J. Chem. 2008. V. 32. № 8. P. 1415.
42. *Zaitsev K.V., Karlov S.S., Selina A.A., Oprunenko Yu.F., Churakov A.V., Neumüller B., Howard J.A.K., Zaitseva G.S.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. № 12. P. 1987.
43. *Vasilenko I.V., Kostjuk S.V., Kaputsky F.N., Nedorezova P.M., Aladyshv A.M.* // Macromol. Chem. Phys. 2008. V. 209. № 12. P. 1255.
44. *Schellenberg J., Tomotsu N.* // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 9. P. 1925.
45. *Pasztor A.J., Landes Jr.B.G., Karjala P.J.* // Thermochim. Acta. 1991. V. 177. № 2. P. 187.
46. *Schwecke C., Kaminsky W.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 16. P. 2805.
47. *Rodrigues A.S., Kirillov E., Vuillemin B., Razavi A., Carpentier J.F.* // J. Mol. Catal., Chem. 2007. V. 273. № 1–2. P. 87.
48. *Feil F., Harder S.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 9. P. 3446.
49. *Duncalf D.J., Wade H.J., Waterson C., Derrick P.J., Haddleton D.M., McCamley A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6399.
50. *Lutz J.-F., Matyjaszewski K.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 4. P. 897.
51. *Po R., Cardi N., Abis L.* // Polymer. 1998. V. 39. № 4. P. 959.

УДК 541.64:542.952:546.27:547.455

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 3-АЗИДОМЕТИЛ-3-МЕТИЛОКСЕТАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2010 г. А. Е. Тарасов, Я. И. Эстрин, О. М. Ольхова, В. П. Лодыгина, Э. Р. Бадамшина

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

Поступила в редакцию 24.03.2009 г.

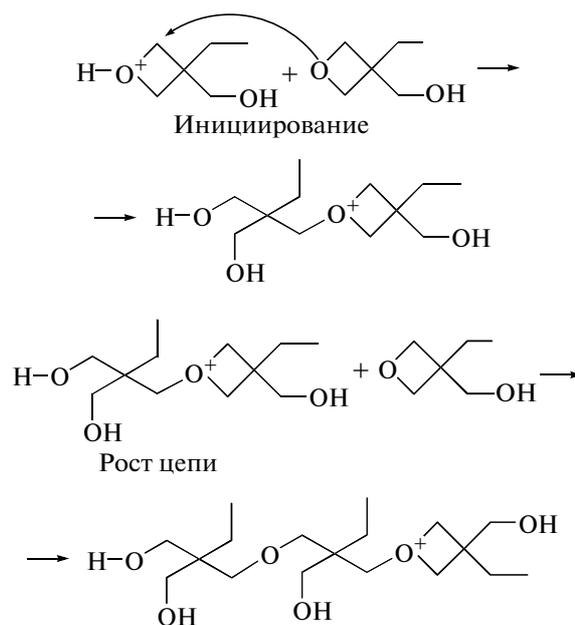
Принята в печать 02.07.2009 г.

Методами ГПХ и ИК-спектроскопии изучена кинетика олигомеризации 3-азидометил-3-метилоксетана под действием иницирующей системы эфират трехфтористого бора/этиленгликоль. Установлено, что ММР образующегося олигооксетандиола зависит от концентрации этиленгликоля, при этом ММ практически не меняется по ходу реакции. Этиленгликоль, таким образом, выступает в качестве передатчика цепи. Относительная константа передачи цепи равна 0.5. Предложены схемы реакций, протекающих при полимеризации.

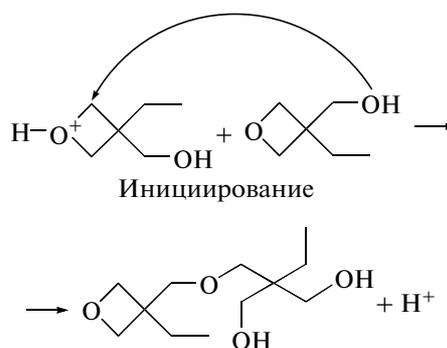
Современное производство полиуретановых термоэластопластов основано на использовании диизоцианатов, низкомолекулярных гликолей и олигомердиолов: полиоксиалкиленов, политетраметилена, олигооксетанов или сложных полиэфиров. При синтезе ПУ-термоэластопластов максимальной ММ с требуемым сочетанием свойств по реакциям полиприсоединения необходимо применять олигодиолы с заданной ММ и функциональностью по гидроксильным группам, близкой к двум.

Олигодиолы на основе оксетанов – четырехчленных циклических эфиров, в том числе азидосодержащих, получают катионной полимеризацией в присутствии иницирующей системы эфират трехфтористого бора (ЭТБ)–этиленгликоль (ЭГ). Следует отметить, что катионная полимеризация трех- и пятичленных циклических эфиров (α -окисей и ТГФ) изучена достаточно подробно [1]. Что касается олигооксетандиолов, то при обилии работ по их синтезу [2] совершенно недостаточно внимания уделено исследованию кинетики и механизма полимеризации указанных соединений. Среди немногочисленных работ выделим работу по полимеризации гидроксилсодержащего оксетана 3-этил-3-гидроксиметилоксетана (ЭГМО) с образованием сверхразветвленных полимеров под действием ЭТБ [3]. В статье постулируется одновременное протекание роста цепи по двум механизмам:

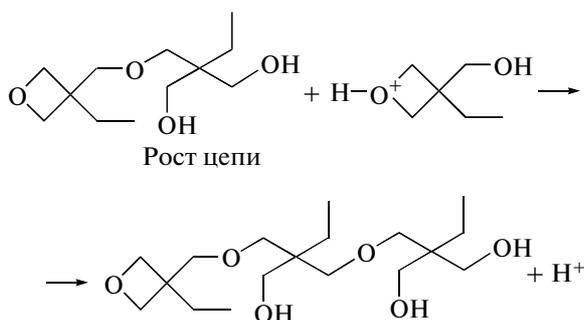
Механизм активного конца цепи:



Механизм активированного мономера:

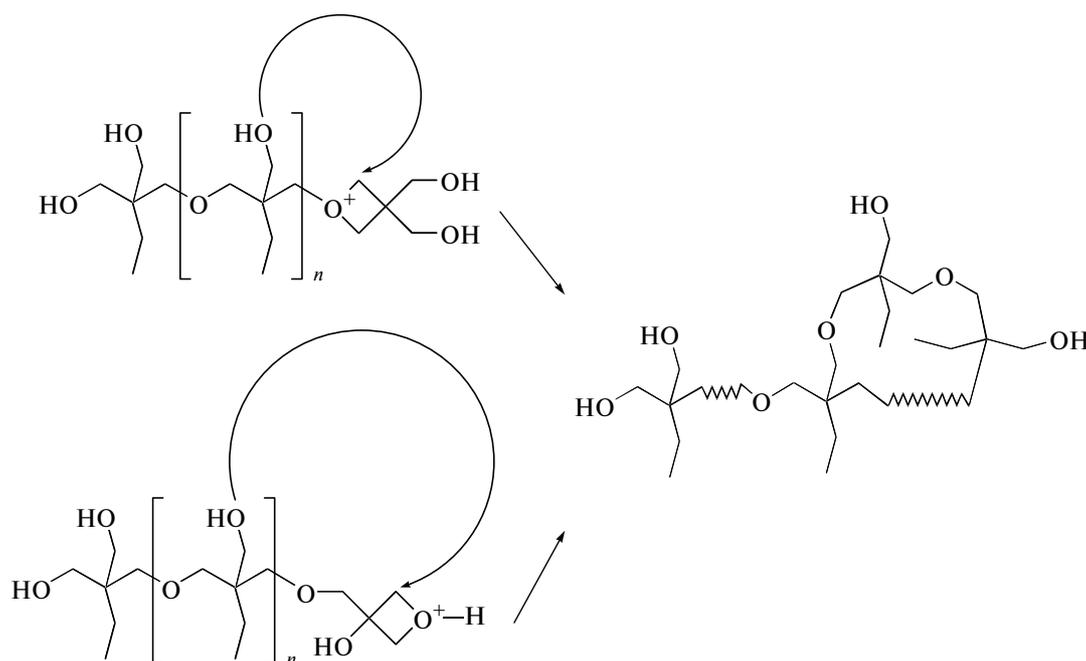


E-mail: tae-rabochij@mail.ru (Тарасов Александр Евгеньевич).

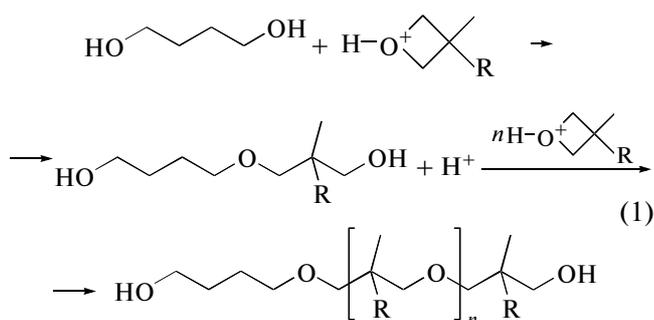


Авторами [3] исследовано изменение ММ образующегося олигомера по ходу полимериза-

ции ЭГМО в массе и различных растворителях при варьировании температуры полимеризации. Значения ММ оказались намного ниже теоретически рассчитанных для механизмов полимеризации активного конца цепи и активированного мономера и оставались постоянными по ходу полимеризации. Низкую молекулярную массу $M_n = 900-1660$ образующихся олигомеров авторы объяснили протеканием реакции макроциклизации, что было подтверждено масс-спектрометрическим анализом методом MALDI TOF:



Аналогичные механизмы роста цепи предложены для катионной полимеризации оксетанов с различными негидроксилсодержащими заместителями в положении 3 оксетанового цикла: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_3-\text{CH}_3$ [4]. В частности, предложен механизм активированного мономера с участием 1,4-бутандиола в качестве компонента иницирующей системы по схеме:



Согласно этому механизму, ММ должна увеличиваться с ростом конверсии мономера. Однако изменение ММ по ходу реакции авторы не контролировали.

Следует отметить, что данные по изучению механизма катионной полимеризации азидсодержащих оксетанов в литературе отсутствуют.

В связи с этим цель настоящей работы — исследование кинетических закономерностей катионной олигомеризации 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО) под действием ЭТБ в присутствии ЭГ и изучение динамики изменения молекулярно-массовых параметров олигооксетандиолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер АММО¹ синтезирован в Институте органической химии РАН (Москва). Чистоту мо-

¹ Авторы благодарят Д.В. Виноградова за предоставленный мономер.

номера контролировали методами ГПХ и ВЭЖХ, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Доля примесей составляет ~2%.

Растворители ДХ (Закрытое акционерное общество “Экос-1”) и ТГФ, а также ЭГ перед использованием очищали по известным методикам [5, 6].

ЭТБ (“Acros Organics”) использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию АММО проводили в растворе ДХ под действием ЭТБ в присутствии ЭГ в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном мешалкой. Предварительно в реактор вводили мономер, ЭГ и 80% растворителя. Реагенты перемешивали и термостатировали при 8°C в течение 5 мин, затем добавляли раствор катализатора в оставшемся растворителе. Во всех опытах начальная концентрация мономера 4.0 моль/л. В серии опытов по изменению концентрации ЭГ от 0.2 до 1.0 моль/л концентрация ЭТБ составляла 0.2 моль/л, а в серии опытов по изменению концентрации ЭТБ от 0.1 до 0.3 моль/л концентрация ЭГ была 0.2 моль/л.

Кинетику реакции изучали методом отбора проб. Каждую пробу обрабатывали 25%-ным водным раствором аммиака для нейтрализации катализатора. Затем после испарения растворителя реакцию массу анализировали методом ГПХ.

Гель-хроматографические исследования проводили на хроматографе “Waters 200”, снабженном тремя стирогелевыми колонками 200, 500, 1000 Å. Детектор рефрактометр, элюент ТГФ, скорость элюирования 1.2 мл/мин, температура колонок 25°C. Для анализа брали раствор полимера с концентрацией 0.2–0.3 мас. % (объем петли ввода 2 мл). Для определения параметров ММР олигооксетандиолов использовали универсальную калибровочную зависимость в координатах время элюирования–рассчитанный ван-дер-ваальсов объем образцов, включая стандартные [7, 8]. Степень превращения мономера в полимер находили по соотношению площадей соответствующих им пиков.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “Specord M-82”. Степень превращения мономера в полимер определяли по отношению оптической плотности полос, относящихся к валентным колебаниям группы С–О–С олигооксетандиола ($\nu = 1010 \text{ см}^{-1}$) и оксетана ($\nu = 980 \text{ см}^{-1}$). ИК-спектроскопический анализ реакционной массы осуществляли в растворе ДХ. Предварительно получили калибровочные зависимости оптической плотности аналитических полос от концентрации мономера и полимера, по которым рассчитывали соответствующие коэффициенты экстинкции.

Исследования методом ГЖХ проводили на хроматографе “Chrom 5”, снабженном колонкой,

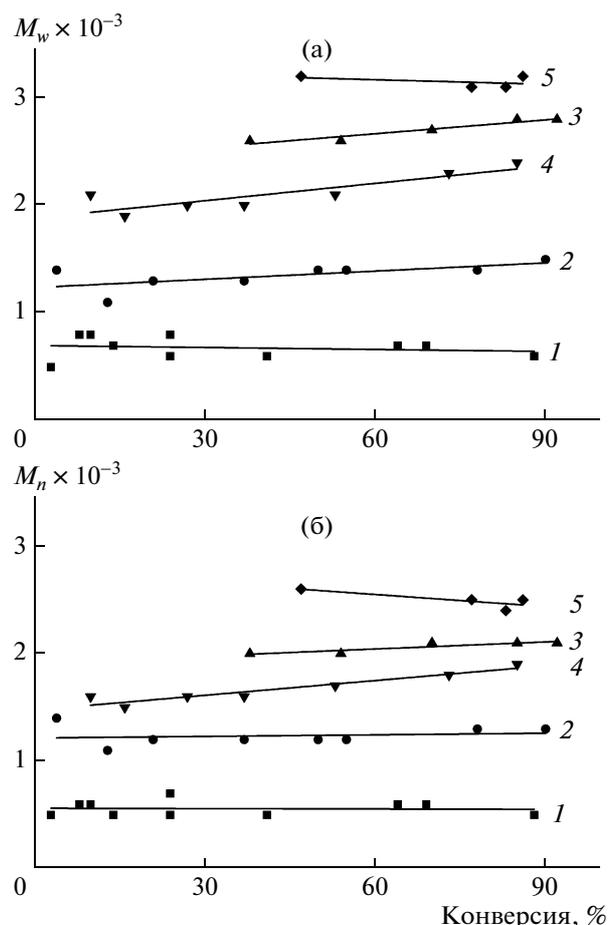


Рис. 1. Зависимости M_w (а) и M_n (б) олигоАММО от конверсии. Здесь и на рис. 3 условия полимеризации указаны в таблице.

наполненной полидиметилсилоксановым каучуком на сепароне, и пламенно-ионизационным детектором. Газ носитель аргон, $T = 165^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа закономерностей катионной полимеризации АММО в присутствии иницирующей системы ЭТБ–ЭГ были изучены молекулярно-массовые характеристики продуктов олигомеризации в ходе различных экспериментов, а именно при варьировании концентрации ЭТБ или ЭГ (рис. 1).

Видно, что ММ возрастает с увеличением концентрации ЭТБ и понижением концентрации ЭГ, но мало меняется с конверсией. Полученные зависимости можно объяснить, исходя из того, что ЭГ является передатчиком цепи в реакции катионной полимеризации АММО. О наличии реакции передачи цепи на ЭГ свидетельствует также тот факт, что ЭГ качественно определяется в ре-

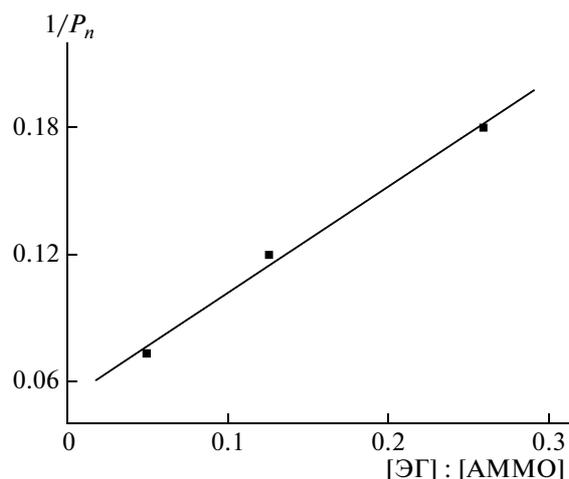


Рис. 2. Зависимость обратной величины среднечисленной степени полимеризации от соотношения $[\text{ЭГ}]_0 : [\text{АММО}]_0$.

акционной массе после полного израсходования мономера, что следует из результатов ГЖХ.

С учетом того, что ЭГ служит передатчиком цепи, зависимость P_n от концентрации ЭГ можно представить следующим образом:

$$P_n = \frac{k_{\text{рост}} [\text{АММО}]}{k_{\text{пер}} [\text{ЭГ}]} \quad (1)$$

Относительная константа передачи цепи ($k_{\text{пер}}/k_{\text{рост}}$), представляющая собой тангенс угла наклона зависимости обратной величины среднечисленной степени полимеризации $1/P_n$ от отношения начальных концентраций передатчика

Кинетические параметры реакции катионной полимеризации АММО под действием ЭТБ в присутствии ЭГ ($[\text{АММО}] = 4.0$ моль/л)

Опыт, №	$[\text{ЭГ}]$, моль/л	$[\text{ЭТБ}]$, моль/л	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с ⁻¹
1	1.0	0.2	1.7
2	0.5	0.2	4.8
3	0.2	0.2	≈ 20*
4	0.2	0.1	4.9
5	0.2	0.3	≈ 300*

* Значения являются оценочными в связи с тем, что выбранная методика изучения кинетики полимеризации не позволяет проводить с удовлетворительной точностью измерение конверсии мономера на начальных участках быстропротекающих реакций.

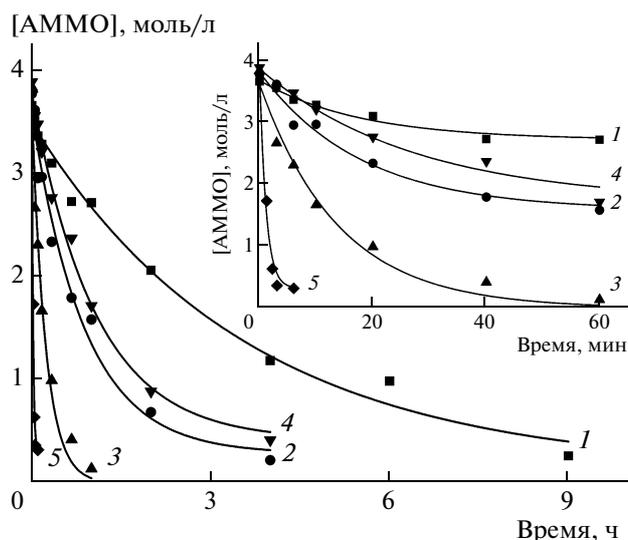


Рис. 3. Кинетические кривые расхода мономера в реакции катионной полимеризации АММО.

цепи к мономеру $[\text{ЭГ}]_0 : [\text{АММО}]_0$ (рис. 2), составляет 0.5.

В соответствии с формулой (1) прямая, изображенная на рис. 2, должна проходить через начало координат. Однако этого не наблюдается — прямая отсекает на оси ординат отрезок, равный 0.052, что соответствует $P_n \approx 19$ при нулевой концентрации ЭГ. Такое значение P_n близко к теоретическому, получаемому по формуле (2), если принять, что весь ЭТБ образует активные центры:

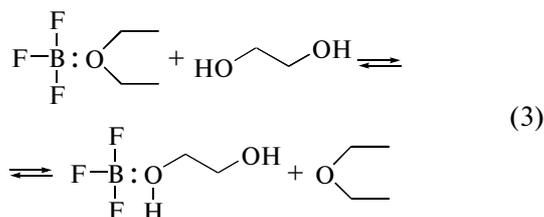
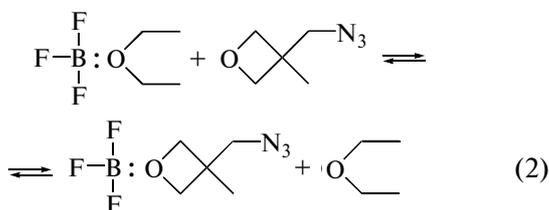
$$P_n = \frac{[\text{АММО}]}{[\text{ЭТБ}]} \quad (2)$$

Однако подобное совпадение может быть чисто случайным. Отметим, что при проведении полимеризации в отсутствие ЭГ значение M_n полимера составляет не $\sim 2.5 \times 10^3$, что вытекает из формулы (2), а $\sim 1.6 \times 10^4$. Отсюда следует, что кроме передачи цепи на ЭГ в системе протекают другие реакции ограничения роста цепи, которые при низких концентрациях ЭГ оказывают определяющее влияние на ММР продуктов.

На рис. 3 представлены кинетические кривые расхода мономера, полученные методами ГПХ и ИК-спектроскопии, между которыми наблюдается хорошее соответствие. По анаморфозам кинетических кривых в полулогарифмических координатах, спрямляющихся до глубоких степеней превращения, определены значения эффективных констант скорости $k_{\text{эф}}$ первого порядка по мономеру, приведенные в таблице. При увеличении соотношения $[\text{ЭГ}]_0 : [\text{ЭТБ}]_0$ значительно замедляется скорость полимеризации. Как следует из рис. 3 и таблицы, скорость олигомеризации

АММО и соответственно $k_{эф}$ увеличиваются с понижением начальной концентрации ЭГ и с повышением начальной концентрации ЭТБ, что может быть вызвано уменьшением количества активных центров, ведущих полимеризацию, за счет связывания части катализатора в комплекс с ЭГ. Величина $k_{эф}$ резко возрастает в тех экспериментах, когда концентрация катализатора равна или превышает концентрацию ЭГ. По-видимому, в этих случаях может весьма значительно меняться скорость и, возможно, механизм реакции иницирования, поскольку в реакционной смеси появляется BF_3 , не связанный в комплекс с ЭГ. Однако и здесь наблюдается постоянство ММ в ходе полимеризации.

Действительно, эфир в эфирате трехфтористого бора способен замещаться на нуклеофильные компоненты реакционной среды [1]:



Для выяснения вопроса о смещении равновесия в ту или иную сторону в схемах (2) и (3) проведено сопоставление ИК-спектров исходного ЭТБ со спектрами продуктов взаимодействия ЭТБ с АММО и ЭГ (рис. 4). Видно, что полосы поглощения ЭТБ (1212 и 1172 cm^{-1}), соответствующие валентным колебаниям группы С–О–С серного эфира в эфирате трехфтористого бора, отсутствуют в продуктах его взаимодействия с ЭГ. При этом появляется полоса поглощения (1112 cm^{-1}), относящаяся к валентному колебанию группы С–О–С серного эфира, не связанного в комплекс с фтористым бором; кроме того, наблюдается небольшой низкочастотный сдвиг ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$) полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям С–ОН (1067 и 1027 cm^{-1}), и увеличивается их интегральная интенсивность. Аналогично при взаимодействии ЭТБ с АММО также появляется полоса поглощения 1112 cm^{-1} , а интенсивность полосы, соответствующей валентному колебанию С–О–С в оксетановом цикле свободного АММО (980 cm^{-1}), уменьшается. Отсюда следует, что равновесие в системах (схемы

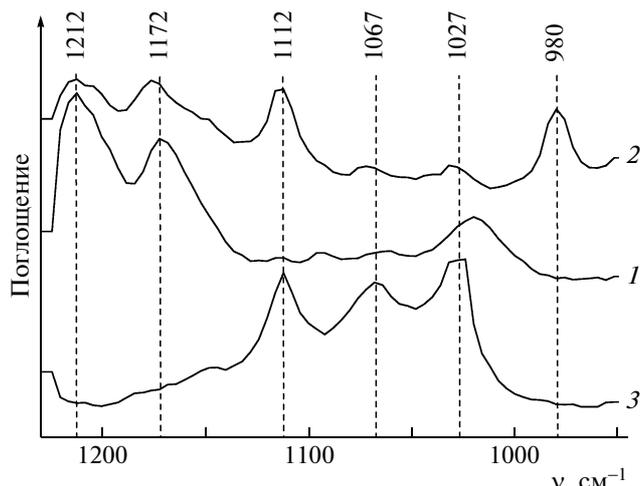
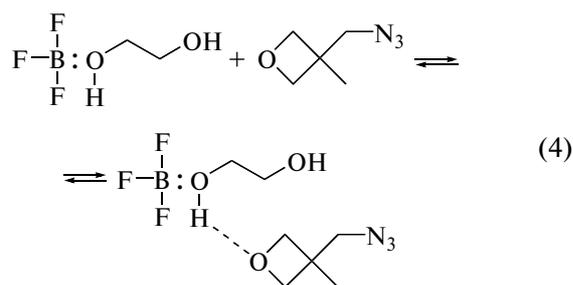


Рис. 4. ИК-спектры растворов в ДХ: 1 – ЭТБ (0,094 моль/л); 2 – продукт взаимодействия ЭТБ с АММО ([ЭТБ] \approx 0,08, [АММО] \approx 0,17 моль/л); 3 – продукт взаимодействия ЭТБ с ЭГ ([ЭТБ] \approx 0,08, [ЭГ] \approx 0,04 моль/л).

(2) и (3)) смещено в сторону образования комплексов трехфтористого бора с ЭГ и мономером.

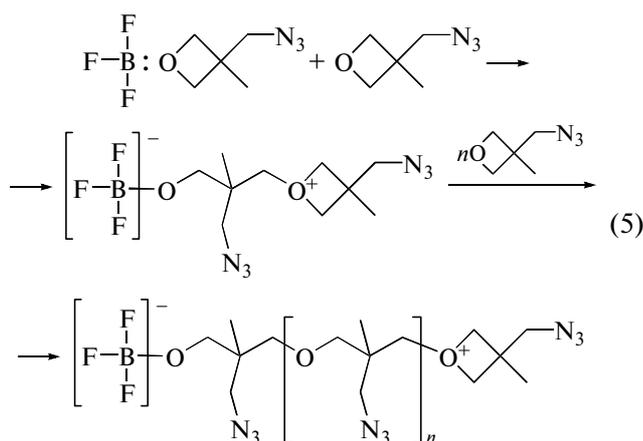
Таким образом, становится понятным рост молекулярной массы олигоАММО с увеличением концентрации ЭТБ при постоянном содержании ЭГ (рис. 1, кривые 3–5), поскольку в соответствии со схемой (3) понижается концентрация передатчика цепи – свободного ЭГ.

Кроме того, комплексы фтористого бора с соединениями, содержащими гидроксильную группу, способны присоединять вторую молекулу электронодонорного соединения:



Состав подобных комплексов будет определяться прочностью водородных связей и, следовательно, относительной основностью присутствующих в реакционной смеси различных соединений, содержащих гидроксильные и эфирные группы [1].

Комплексы ЭТБ, образованные по реакциям (2) и (4), способны иницировать полимеризацию [1]. Раскрытие кольца оксетана и дальнейший рост цепи протекают по механизму активного конца цепи (S_N2 механизм [9]):



Рост полимерной цепи по этой реакции может заканчиваться тремя разными способами: обрывом цепи и двумя видами передачи цепи – внутримолекулярной и межмолекулярной. Первый порядок по мономеру, наблюдаемый в нашем случае, свидетельствует о том, что кинетический об-

рыв цепи в процессе олигомеризации АММО не играет существенной роли. Однако если он и имеет место, то, скорее всего, протекает по тому же пути, что и в случае эпоксилов [10]:

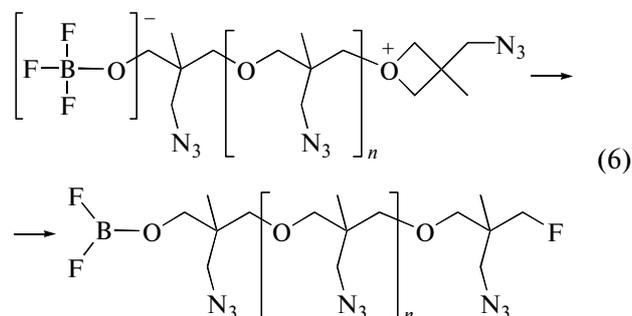
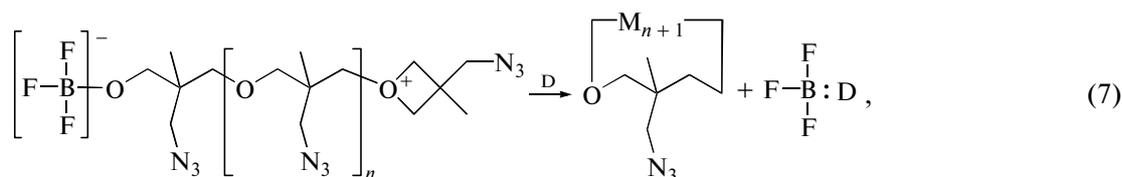


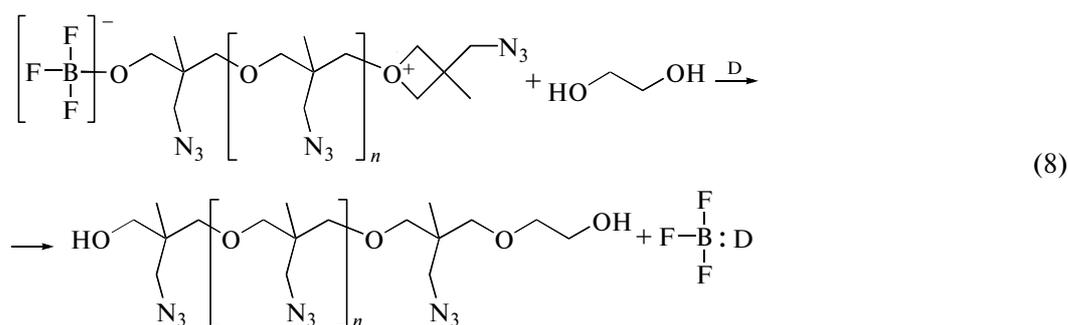
Схема (7) иллюстрирует механизм внутримолекулярной передачи цепи, в результате которой образуются преимущественно циклические тримеры и, возможно, тетрамеры [10, 11]:



где D – любой электронодонор, присутствующий в реакционной среде.

О возможности протекания такой реакции свидетельствует увеличение доли тримера по ходу полимеризации АММО (рис. 5).

В результате протекания реакции передачи цепи на ЭГ образуется олигооксетан с концевыми гидроксильными группами:



Протекание реакции полимеризации оксетанов, не содержащих гидроксильных заместителей в положении 3 оксетанового цикла, по механизму активированного мономера (схема (1)) маловероятно. Так, при осуществлении реакции по указанному механизму значения P_n должны возрастать симбатно конверсии. В нашем случае, как видно на рис. 1,

этого не происходит. К тому же, судя по схеме (1), ЭГ должен расходоваться в начале полимеризации. Однако, как уже отмечено ранее, наличие заметного количества ЭГ определяется в реакционной массе после полного израсходования мономера.

На основании полученных экспериментальных данных (постоянства ММ по ходу полимеризации)

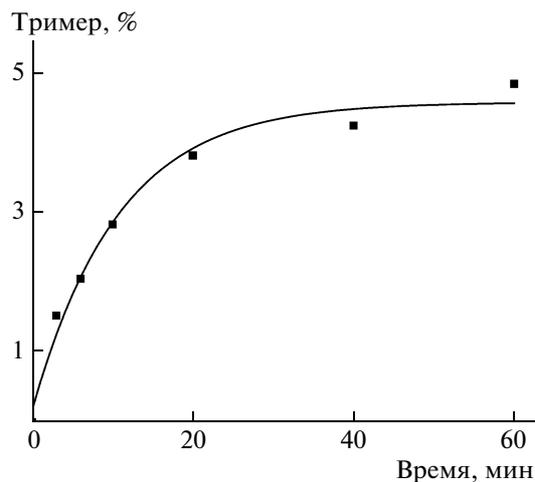


Рис. 5. Кинетическая кривая образования тримера при катионной полимеризации АММО. $[AMMO] = 4.0$, $[ЭТБ] = 0.2$, $[ЭГ] = 0.2$ моль/л.

зации, наличия ЭГ в реакционной системе и зависимости скорости реакции и ММ от концентрации ЭГ и катализатора) наиболее вероятными являются следующие реакции, протекающие при катионной полимеризации АММО под действием иницирующей системы ЭТБ–ЭГ в условиях избытка ЭГ по отношению к ЭТБ: иницирование – схемы (2) и (5), рост цепи – (5), передача цепи – (7) и (8), обрыв цепи – (6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катионная полимеризация / Под редакцией П. Плеша. М.: Мир, 1966.
2. Михайлов Ю.М., Бадамшина Э.Р. Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства. М.: ГосНИИП, 2008.
3. Melania Bednarek, Przemyslaw Kubisa, Stanislaw Penczek // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 15. P. 5112.
4. Lin Ye, Zeng-guo Feng, Xiao-wen Zhang, Qian Qin, Ying Bai, Feng Wu, Shi Chen, Guo-qing Wang // *Chinese J. Polym. Sci.* 2006. V. 24. № 5. P. 503.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Кейл Б. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966.
7. Kuzaev A.I. *Heterophas Network Polymers Synthesis, Characterization and Properties*. London; New York: Taylor and Francis, 2002. P. 27.
8. Кузаев А.И. // *Высокомолек. соед. А*. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
9. Takeo Saegusa, Hiroyasu Fujii, Shiro Kobayashi, Hiromori Ando, and Ren Kawase // *Macromolecules*. 1973. V. 6. № 1. P. 26.
10. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
11. Bucquoye M.R., Goethals E.J. // *Polym. Bull.* 1980. V. 2. № 10. P. 707.

УДК 541.64:542.952:535.5

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-*p*-ФЕНИЛЕНВИНИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ¹

© 2010 г. П. В. Морозов*, **, Е. И. Григорьев*, С. А. Завьялов*, В. Г. Клименко*,
Н. А. Шмакова***, С. Н. Чвалун*

*Федеральное государственное унитарное предприятие
Государственный научный центр РФ

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”
105064 Москва, Воронцово поле, 10

** Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

“Московский педагогический государственный университет”
119992 Москва, Малая Пироговская, 29

*** Учреждение Российской академии наук

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная, 70

Поступила в редакцию 25.05.2009 г.

Принята в печать 16.07.2009 г.

Методом пиролитической полимеризации α, α' -дихлор-*n*-ксилола приготовлены пленки прекурсора поли-*n*-фениленвинилена. Температура подложки при осаждении мономера 25, 50 и -196°C . Последующим отжигом прекурсора при 250°C получен конечный материал, представляющий собой сополимер *n*-фениленвинилена и *n*-ксилилена, примерного состава 4 : 1. Исследованы морфология поверхности, структура и оптические свойства полимера. Среднеквадратичная шероховатость поверхности прекурсора 5 нм, термообработка образцов приводила к ее росту до 10 нм. Коэффициент изрезанности α при превращении прекурсора в поли-*n*-фениленвинилена понижался от 0.85 ± 0.05 до 0.74 ± 0.05 за счет формирования более изрезанной поверхности. Исследование оптических свойств синтезированного поли-*n*-фениленвинилена показало, что максимальная эффективная длина цепи сопряжения достигает 12 звеньев в сополимере, полученном при температуре подложки -196°C . При повышении температуры подложки при осаждении длина сопряжения уменьшается до 8 звеньев. Люминесцентный анализ выявил эффективность переноса энергии возбуждения с коротких фрагментов цепи поли-*n*-фениленвинилена на длинные. Определены электронные параметры материала: ширина запрещенной зоны, фактор Хуанга–Риса, стоксов сдвиг, колебательная энергия молекул.

Сопряженные полимерные системы вызывают значительный интерес в связи с использованием их в электрических и фотоэлектронных приборах, таких как органические светоизлучающие диоды, дисплеи, квантовые генераторы, солнечные батареи [1]. Одним из перспективных сопряженных полимеров является поли-*n*-фениленвинилена (ПФВ). Существуют разные методы синтеза ПФВ: восстановление солей из растворов, полимеризация бис-сульфониевой соли на основе *n*-ксилилена и т.д. [2]. Эти методы сопровождаются побочными реакциями с растворителями и кислородом, что уменьшает ММ полимера, приводит к внедрению в полимерную цепь дефектов,

влияющих на долговечность и оптические свойства ПФВ. Кроме того, в результате образуются нерастворимые полимеры, которые трудно превратить в пленочные материалы. Синтез производных ПФВ, содержащих массивные боковые группы, например поли-2-метокси-5-(2'-этилгексилосилокси)-1,4-фениленвинилена, позволил получить растворимые полимеры, из которых методом центрифугирования раствора [2] были приготовлены тонкие пленки. Однако флуоресценция таких полимеров находится в длинноволновой области видимого спектра, что ограничивает их применение.

Для решения этих проблем был предложен метод полимеризации из газовой фазы на поверхности (ГПП), развитый ранее для синтеза поли-*n*-ксилилена (ППК) и основанный на пиролизе *n*-ксилола или *n*-циклофана [3, 4]. В методе ГПП не используют растворители, он легко совместим с технологическими процессами, применяемыми в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-32287 и 09-03-00331).

E-mail: morozov@cc.nifhi.ac.ru (Морозов Павел Викторович).

микроэлектронике, пленки наносят в вакууме на подложки большой площади и произвольной формы.

В работе [5] из 1,9-дихлор-[2,2]-парациклофана методом ГПП был получен полимер-прекурсор, который затем отжигом при 300°C в атмосфере азота был переведен в ПФВ. При пиролизе дигалоген-*n*-ксилолов и их производных идет реакция дегидрогалогенирования и формируется прекурсор ПФВ. Последующее прогревание прекурсора в интервале 200–250°C приводило к образованию ПФВ за счет полного дегидрогалогенирования [6]. Как было предположено авторами работ [7–10], в процессе пиролитической полимеризации дигалоген-*n*-ксилолов появляются побочные продукты, которые встраиваются в полимерную цепь. В работе [7] было обнаружено, что за счет реакции 1,6-дегалогенирования происходит формирование *n*-ксилилена. Учитывая, что верхний предел температуры конденсации последнего на подложке составляет 30°C, авторы предположили, что при нагревании поверхности выше этой температуры *n*-ксилилен не будет адсорбироваться. Тем не менее даже при температурах осаждения выше 30°C авторы обнаружили в ИК-спектрах заметное количество фрагментов цепи, содержащих связи $-\text{CH}_2-$. Наличие этих связей было объяснено образованием бирадикалов-димеров в газовой фазе, а не сополимеризацией *n*-ксилилена и его галоген-производных. Гипотеза о неполной конверсии прекурсора (неполное удаление хлора) была отвергнута на основании рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Однако, на наш взгляд, основное предположение о невозможности адсорбции *n*-ксилилена при температурах выше 30°C не является обоснованным.

Изучение сополимера ПФВ–ППК, полученного совместным осаждением продуктов пиролиза α, α' -дихлор-*n*-ксилола и [2,2]-парациклофана показало, что при увеличении содержания *n*-ксилиленовых фрагментов в сополимере происходит значительный сдвиг пика люминесценции в коротковолновую область [11]. Аналогичные результаты были получены при использовании в качестве исходного материала производных хлор-*n*-ксилола [12]. Метод ГПП может быть использован и для синтеза полиарилениленовых сопряженных систем [13, 14].

Таким образом, несмотря на привлекательность метода газовой фазной полимеризации для получения сопряженных полимерных систем существует очень ограниченное число работ, посвященных синтезу ПФВ из газовой фазы [5–8, 12, 13]. Более того механизм формирования, структура и свойства прекурсора и поли-*n*-фениленвинилена, полученных методом ГПП, изучены недостаточно. Однако понимание механизма полимеризации на поверхности из газовой фазы,

установление взаимосвязи между условиями синтеза, термообработки прекурсора и морфологией и свойствами конечного полимера необходимы для оптимизации параметров процесса и получения материала с заданными свойствами. Для решения этой задачи в настоящей работе были синтезированы образцы прекурсора и ПФВ на различных подложках при разной температуре, изучены их структура и оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве исходного соединения использовали α, α' -дихлор-*n*-ксилол (98%, “Aldrich”). Подложками для осаждения служили полированный аморфный кварц, кварц, покрытый оксидом индий-олово, монокристаллический кремний (100) и пластины слюды.

Методы синтеза

Синтез образцов осуществляли полимеризацией на поверхности из газовой фазы [3]. Схема установки приведена в работе [15]. Остаточное давление в системе составляло $\sim 5 \times 10^{-5}$ мм рт. ст., исходное вещество испаряли из лодочки при разной температуре печи сублимации (40–90°C). Пары α, α' -дихлор-*n*-ксилола попадают в пиролизную зону, где над поверхностью кварца при 500–750°C происходит процесс дегидрогалогенирования или 1,4-дегалогенирования, в результате чего образуются активные интермедиаты хлор-*n*-ксилилен и *n*-ксилилен. Конденсацию паров мономера проводили при различной температуре подложек (–196, 25, 50°C). Для получения ПФВ образцы отжигали в вакууме при 200–270°C в течение 1 ч. При термической обработке проходила реакция вторичного дегидрогалогенирования с образованием ПФВ. Образцы ПФВ, полученные при температуре подложки –196, 25 и 50°C обозначим ПФВ(–196), ПФВ(25) и ПФВ(50), а прекурсоры – преПФВ(–196), преПФВ(25) и преПФВ(50) соответственно.

Методы исследования

ИК-спектры поглощения пленок ПФВ и прекурсора регистрировали при комнатной температуре на спектрометре “Bruker Equinox 55S” (Германия), пленки измельчали в порошок и прессовали в таблетки с KBr.

Спектры поглощения и флуоресценции измеряли на приборах фирмы “Perkin Elmer” (США): спектры поглощения – на спектрофотометре “Lambda-9”, спектры флуоресценции, возбуждения флуоресценции и синхронного сканирования – на флуориметре “LS-5”. Спектры поглощения записывали с интегральной сферой и фоку-

сирующей линзой. Измерения проводили при комнатной температуре.

Рентгенографические измерения выполняли на дифрактометре “Bruker D8 Advance” (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -линии, выделенной с помощью германиевого монохроматора. Средний эффективный размер кристаллитов l в кристаллографическом направлении определяли из полной интегральной ширины линии соответствующего рентгеновского рефлекса с помощью формулы Селякова–Шеррера [16].

Термогравиметрические измерения осуществляли на установке “TG-50” термоаналитического комплекса “TA-3000” фирмы “Mettler” (Швейцария). Условия эксперимента: скорость нагревания 10 град/мин в атмосфере воздуха, температурный интервал 50–350°C.

Химический состав образцов определяли методом элементного анализа на автоматическом CHNS-анализаторе “Vario MICRO” фирмы “Elementar Analysensysteme” (Германия).

Морфологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии, прибор “Solver P-47” фирмы “NT-MDT” (Россия), полуконтактный режим сканирования, кремниевые кантилеверы HA_NC/15 – резонансная частота 180 кГц, жесткость 5.8 Н/м, радиус кривизны острия 10 нм, скорость сканирования 1–2 Гц.

Толщину полученных пленок и их показатель преломления измеряли на ручном многоугловом лазерном эллипсометре с длиной волны лазера $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, собранном по схеме поляризатор–компенсатор–образец–анализатор, прибор “L117F” фирмы “Gaertner Scientific Corporation” (США). Углы падения устанавливали равными 65° и 70° для обеспечения наилучшей чувствительности в системе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ГПП были получены прозрачные или слегка мутные белесые пленки прекурсора. При времени напыления 1 ч, температуре сублимации 70°C и температуре пиролиза 700°C толщина образцов, синтезированных на разных подложках, составила ~10 нм для преПФВ(50), ~100 нм для преПФВ(25) и 200 нм для преПФВ(–196). Образцы, полученные при температуре подложки 25 и 50°C, были механически прочными в отличие от хрупких пленок, синтезированных при –196°C. При дальнейшей термообработке в вакууме пленки приобретали желтый или зеленоватый цвет, что свидетельствует о формировании фрагментов ПФВ.

Для электролюминесцентных и фотовольтаических материалов важной характеристикой, влияющей на оптические свойства, является морфология поверхности. Методом АСМ был прове-

ден анализ поверхности пленок прекурсора и ПФВ. На рис. 1 представлены изображения поверхности пленок прекурсора и ПФВ, полученных на монокристаллическом кремнии (100) и пластинах слюды при различной температуре подложки. Видно, что в преПФВ(–196) поверхность пленки очень рыхлая с большим количеством неоднородностей и шероховатостью ~5 нм (рис. 1а). В образцах, синтезированных при комнатной температуре подложки, образуются достаточно гладкие пленки с шероховатостью ~2.5 нм (рис. 1б). В пленках, приготовленных при температуре подложки 50°C (рис. 1в) размер наблюдаемых гранул понижается, шероховатость уменьшается до ~1.5 нм. Влияние природы подложки проявляется в образовании более шероховатой поверхности с меньшим размером гранул при переходе от пластин слюды (рис. 1в) к монокристаллическому кремнию (рис. 1е). Морфология поверхности пленки, осажденной при очень низкой температуре, определяется многими факторами: флуктуацией плотности потока мономера, зарождением центров роста полимера при нагревании, полимеризацией. Каждый из перечисленных факторов может быть описан с помощью скейлинга, поэтому в качестве модели для интерпретации полученных данных взята скейлинговая теория роста [17]. Была рассчитана парная корреляционная функция высоты точек поверхности от расстояния между точками:

$$H(r) = \langle \langle [h(r) - h(0)]^2 \rangle \rangle \quad (1)$$

Данная функция представляется в виде $H(r) = \rho^2 r^{2\alpha}$ при $r \ll \xi$ и $H(r) = 2\omega^2$ при $r \gg \xi$, где ρ – средний локальный наклон поверхности, ξ – боковая корреляционная длина, ω – среднеквадратичная шероховатость, α – коэффициент изрезанности, описывающий фрактальность поверхности (в трехмерном пространстве коэффициент α связан с фрактальной размерностью поверхности D соотношением $D = 3 - \alpha$). На рис. 2 представлены графики корреляционной функции, построенной из АСМ-изображений при сканировании на разных масштабах, для образца преПФВ(–196) толщиной 200 нм. Большие флуктуации корреляционной функции на расстояниях порядка 1 мкм и больше (рис. 2) связаны с ограниченным количеством точек, по которым проводили усреднение. На расстоянии $r \gg 100$ нм все кривые выходят на плато – среднеквадратичную шероховатость, которая равна ~5 нм, длина боковой корреляции $\xi \sim 100$ нм. Согласно модели, если рост пленки идет по механизму объемной диффузии, то $\alpha \sim 0.5$, в случае поверхностной диффузии $\alpha \rightarrow 1$ и формируется локально гладкая поверхность. Для прекурсора преПФВ(–196) коэффициент изрезанности $\alpha = 0.85 \pm 0.05$, это значение совпадает с данными, полученными для поли-*n*-

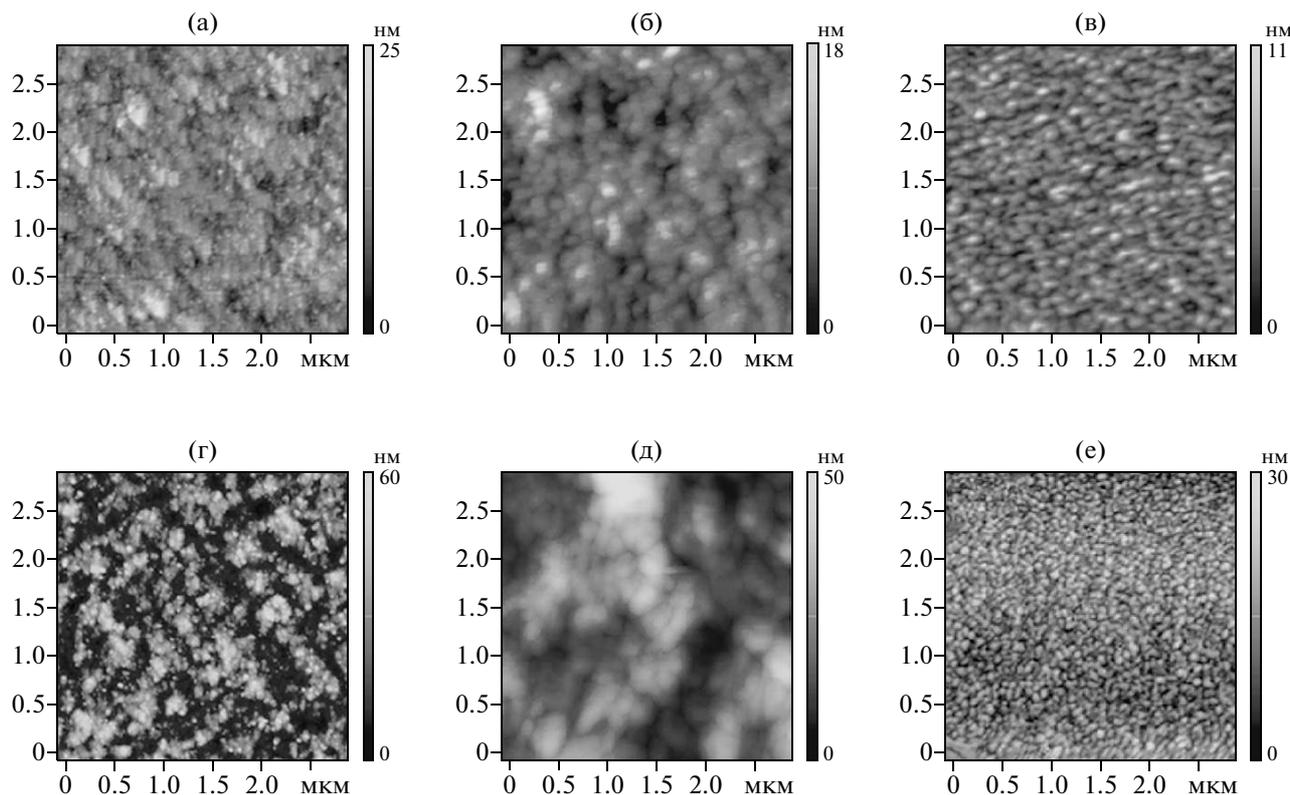


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности образцов преПФВ и ПФВ, осажденных на кремний и слюда: размер скана на 3×3 мкм. а – преПФВ(-196), кремний; б – преПФВ(25), слюда; в – преПФВ(50), слюда; г – ПФВ(-196), кремний; д – ПФВ(25), слюда; е – преПФВ(50), кремний.

ксилилена, синтезированного при температуре подложки 35°C [18].

Термообработка прекурсора сопровождается значительными изменениями в морфологии поверхности (рис. 1г, 1д). Коэффициент изрезанности образцов после термообработки уменьшается до 0.74 ± 0.05 . Следует отметить, что для пленок олигомеров ПФВ, полученных из раствора осаждением на кремниевую подложку, показатель изрезанности составил 0.45 ± 0.04 [19]. Среднеквадратичная шероховатость ω , рассчитанная для одинакового размера сканов и толщины пленок, возрастает при отжиге до ~ 10 нм для ПФВ(-196). При термообработке идет процесс дегидрогалогенирования, продукты реакции распада диффундируют из объема пленки, при этом увеличиваются ее изрезанность и шероховатость. Детальный анализ влияния условий получения и термообработки на параметры поверхности мы проводим в настоящее время.

Толщину и показатель преломления образцов рассчитывали из эллипсометрических углов ψ и Δ , определенных при минимальной интенсивности сигнала на фотодетекторе, в рамках многослойной модели: однородная изотропная пленка с неизвестной толщиной и показателем преломления на кремниевой пластине с естественным сло-

ем оксида кремния. Толщина слоя SiO_2 была измерена и составила ~ 3.5 нм. Коэффициенты преломления оксида кремния и кремния принимали равными $n(\text{SiO}_2) = 1.462$ и $n(\text{Si}) = 3.882 - i0.019$ [20]. Проведенные исследования показали влияние температуры сублимации и температуры подложки на скорость роста пленки. При температуре сублимации 70°C скорость роста пленки преПФВ(25) была равна 1.41 нм/мин, в то же время повышение температуры подложки до 50°C приводило к понижению скорости более чем на порядок – скорость роста преПФВ(50) составила лишь 0.14 нм/мин. При изменении температуры сублимации от 70 до 90°C скорость роста для ПФВ(50) увеличивалась от 0.14 до 1.16 нм/мин. Интересно отметить, что величины измеренной скорости роста близки к значениям, наблюдаемым при формировании пленок ППК, полученных примерно в тех же условиях из *n*-циклофана [18]. Толщина образца ПФВ(50), синтезированного в течение полутора часов при температуре сублимации 90°C , составила 110 нм, что хорошо совпадает с оценкой, сделанной из УФ-спектров поглощения. Показатель преломления этой пленки равен 1.88 , а для образца толщиной 15 нм величина $n = 1.92$, такую разницу в показателе преломления можно объяснить наличием плос-

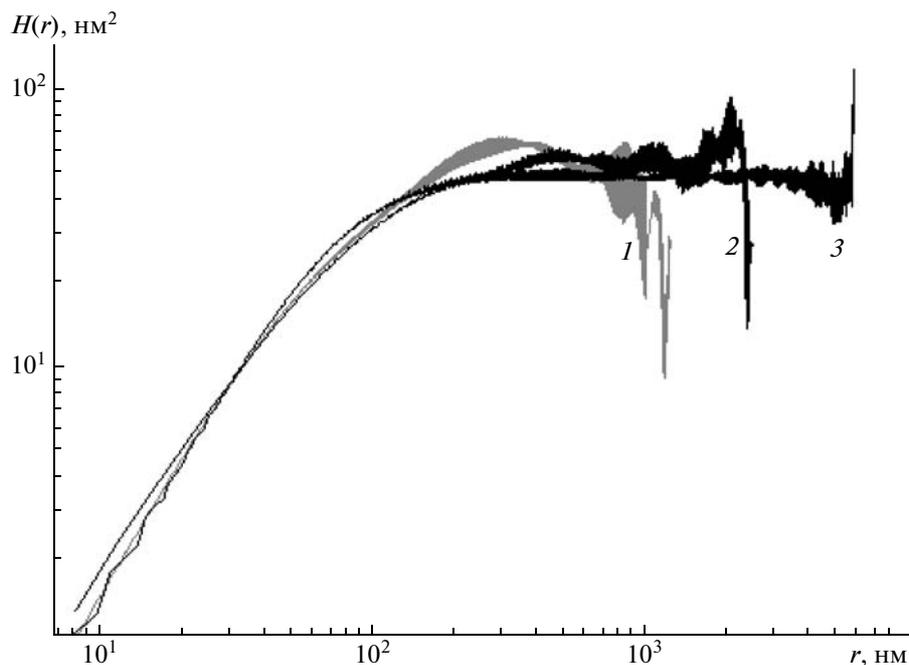


Рис. 2. Корреляционные функции $H(r)$ образца преПФВ(-196), построенные в логарифмических координатах для масштабов сканирования: 1×1 (1), 2.5×2.5 (2), 5×5 мкм (3).

костной текстуры в тонких пленках, в которых оси макромолекул направлены параллельно подложке. Этот вывод подтверждает тот факт, что в неориентированном ПФВ показатель преломления равен 1.77 [21], а в ориентированной пленке ПФВ расчет дает величину 1.99 [22]. Величины показателя преломления для ориентированных пленок были рассчитаны из данных [22] по формуле [23]: $n = 1/3(n_{\parallel} + 2n_{\perp})$.

Химический состав исходных образцов показал, что в пленках преПФВ(-196) содержание хлора равно 20.2%, однако рассчитанное значение массовой доли хлора в преПФВ составляет 25.6%. Для описания процессов, протекающих при термообработке прекурсоров, использовали метод ТГА. Теоретическая потеря массы при полном дегидрохлорировании прекурсора преПФВ должна быть ~26.4%. На рис. 3 показаны термограммы прекурсоров (кривые 2, 3, 4), полученных при разной температуре подложки, и термограмма отожженного образца ПФВ(-196) (кривая 1). Видно, что нагревание образцов преПФВ начиная с 50°C сопровождается заметными монотонными потерями массы, а в преПФВ(25) и преПФВ(50) (рис. 3, кривые 3, 4) в интервале $180\text{--}240^{\circ}\text{C}$ наблюдается резкое уменьшение массы, что, по-видимому, связано с более интенсивным протеканием реакции вторичного дегидрохлорирования в них, чем в преПФВ(-196). Нагревание прекурсоров вплоть до 270°C приводит к потерям массы более 20%. В то же время нагревание предварительно отожженного образца

ПФВ(-196) характеризуется лишь незначительными (1–2%) потерями массы, что свидетельствует о практически полном протекании дегидрохлорирования при отжиге. При температурах выше 280°C , вероятно, происходит термическая деструкция материала образцов, уменьшение массы для разных пленок идет с различной скоростью.

Таким образом, на основании данных элементного и термогравиметрического анализа можно заключить, что термообработка прекурсора приводит к образованию фрагментов ПФВ, однако пониженное содержание атомов Cl в прекурсоре и соответствующие потери массы при отжиге свидетельствуют о протекании реакции 1,4-дехлорирования уже в пиролизной зоне, что и приводит к формированию *n*-ксилилена в соответствии с выводами, сделанными в работе [8]. На основании представленных данных оценили содержание звеньев *n*-фениленвинилена и *n*-ксилилена в конечном полимере, которое составляет 4 : 1.

О полноте реакции дегидрохлорирования при термообработке можно судить также по данным ИК-спектроскопии. ИК-спектры прекурсора преПФВ(-196), синтезированного сублимацией при 60°C и пиролизом при 675°C , и образца ПФВ(-196), полученного отжигом при 220°C в течение 30 мин, приведены на рис. 4. Сравнение и идентификация полос ППК, прекурсора и ПФВ [24–26] представлены в таблице. Видно, что ряд полос прекурсора преПФВ соответствует полосам ППК [27], в то же время наблюдается интенсивная полоса с максимумом при 680 см^{-1} , соот-

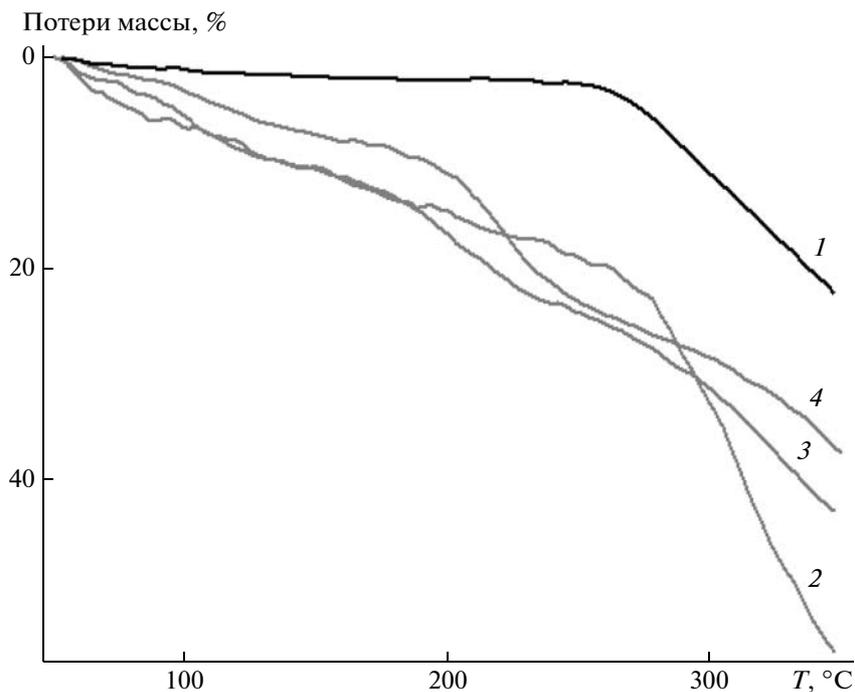


Рис. 3. Термограммы потерь массы для пленок: ПФВ(-196) (1), преПФВ(-196) (2), преПФВ(25) (3), преПФВ(50) (4).

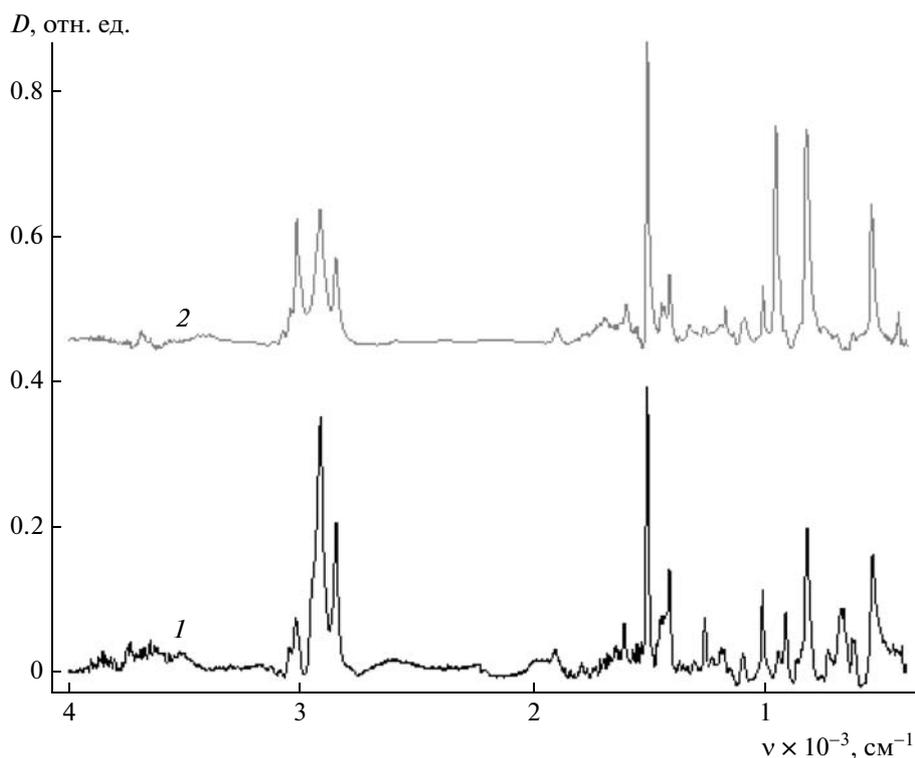


Рис. 4. ИК-спектры поглощения: 1 – прекурсор, 2 – сформированный из прекурсора ПФВ(-196).

ветствующая валентным колебаниям связи С–С1. При термической обработке преПФВ полоса 680 см^{-1} , полностью исчезает и появляется полоса 966 см^{-1} , отвечающая колебаниям связи С–Н виниленовой группы в *транс*-конформации. Ме-

няется интенсивность и других полос, что свидетельствует об изменении молекулярной ориентации и перестройке структуры материала при отжиге. Сравнение спектров полученных образцов со спектрами ПФВ, синтезированного раз-

Сравнение полос поли-*n*-ксилилена, прекурсора и поли-*n*-фениленвинилена

Полосы, см ⁻¹			Отнесение полос
ППК	преПФВ	ПФВ	
549	535	543	Внеплоскостные деформационные колебания С–С кольца
–	680	–	Валентные колебания С–Сl
840	850	838	Внеплоскостные деформационные колебания С–Н кольца
865	874	876	Внеплоскостные деформационные колебания С–Н в –СН=СН– (<i>цис</i>)
–	–	966	Внеплоскостные деформационные колебания С–Н в –СН=СН– (<i>транс</i>)
–	1105	1106	Плоскостные деформационные колебания С–Н кольца
1140	1138	–	То же
1211	1214	–	»
1263	1266	1259	»
1453	1445	–	Валентные плоскостные колебания С–С кольца
1515	1516	1516	То же
–	1697	1689	Валентные колебания С=О
2860	2862	2854	Валентные колебания С–Н в группе –СН ₂ –
2920	2923	2919	То же
2950	2968	2951	»
3020	3018	3023	Валентные колебания С–Н в группе =СН–
3050	3054	3047	То же
3090	3091	3085	»

личными методами [10, 28], показывает их хорошее соответствие. Слабая полоса при 1690 см⁻¹ относится к колебаниям связи С=О и указывает на частичное окисление образца [29]. При термообработке в полимерной цепи происходят следующие изменения: идет реакция дегидрохлорирования, в результате из прекурсора может образовываться ПФВ в *цис*- и *транс*-конформации, первая из которых впоследствии перестраивается в *транс*-конформацию. По соотношению интенсивностей полос 966 и 876 см⁻¹, соответствующих *транс*- и *цис*-формам ПФВ [30], оценено, что 95% полимера ПФВ(–196) и 88% ПФВ(25) находится в *транс*-конформации, т.е. переход одной формы в другую происходит не полностью. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о частичной перестройке структуры при термообработке и о наличии *n*-ксилиленовых фрагментов как в прекурсоре, так и в отожженных пленках ПФВ.

Структуру синтезированных материалов исследовали методом рентгеноструктурного анализа. На рис. 5 представлены дифрактограммы пленок преПФВ(25), ПФВ(–196) и ПФВ(25). На дифрактограмме прекурсора (рис. 5, кривая 1) имеется широкое аморфное гало с максимумом вблизи $2\theta = 18.5^\circ$ и несколько пиков с межплоскостными расстояниями $d \sim 4.16, 3.73, 3.36, 3.04, 2.89 \text{ \AA}$. Необходимо отметить, что пленки прекурсора преПФВ могут содержать остатки α, α' -ди-

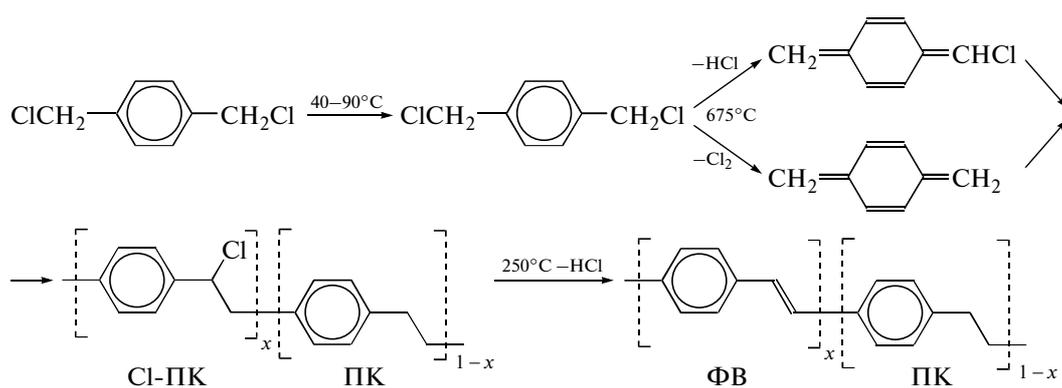
хлор-*n*-ксилола, не прореагировавшего в пиролизной зоне, а также другие низкомолекулярные продукты, например стилибен и дистирилбензол. Содержание этих примесей в образцах преПФВ может составлять несколько процентов и зависит от условий проведения ГПП – прежде всего от температур сублимации, пиролиза и подложки. При высоких температурах сублимации, высоком давлении паров и высокой скорости пролета через пиролизную зону не весь дихлор-*n*-ксилол успевает прореагировать, сорбируется на подложку, особенно охлажденную до температуры жидкого азота, поэтому на дифрактограмме образца преПФВ(–196) наблюдали ряд рефлексов, относящихся к α, α' -дихлор-*n*-ксилолу. К аналогичному эффекту приводит понижение температуры пиролизной зоны ниже 640°C, поскольку вероятность протекания реакций дегидрогалогенирования и дегалогенирования резко уменьшается. Важно отметить, что, по данным рентгеноструктурного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии, в отожженных образцах следов исходного соединения не обнаружено.

Термообработка вызывает значительное изменение картины рентгеновского рассеяния (рис. 5, кривые 2, 3). На дифрактограммах можно выделить ряд интенсивных рефлексов, с межплоскостными расстояниями 6.50, 4.42, 4.17, 3.24, 3.18 Å. Нужно отметить, что наблюдаемые рефлекс соответствуют кристаллической решетке

ПФВ: 001, 110, 200, 002, 210 [28]. Однако на дифрактограмме образца, полученного при температуре подложки -196°C , наблюдаются также максимумы ($d \sim 3.90, 3.71, 3.05, 2.34 \text{ \AA}$), соответствующие α -модификации ППК [31, 32]. Наличие рефлексов, соответствующих кристаллической решетке ППК в этом образце, можно объяснить существованием протяженных последовательностей *n*-ксилиленовых фрагментов в образующемся высокомолекулярном полимере. Сделанное предположение о высокооблочном характере ПФВ(-196) позволяет объяснить наблюдаемые люминесцентные свой-

ства полимера, которые будут представлены ниже. Средний размер кристаллитов l , определенный из рефлекса 200 образца ПФВ(25) после разделения максимумов, составил $\sim 12 \text{ нм}$, что согласуется с оценкой [33].

Таким образом, на основании данных, полученных из ИК-спектроскопии, термогравиметрического, рентгеноструктурного и элементного анализа, можно представить основные реакции, приводящие к формированию сополимера:



Согласно представленной схеме, в зоне сублимации исходное вещество при нагревании переходит в газообразную фазу, далее пары попадают в пиролизную зону, где образуются реакционно-способные мономеры. В ходе реакций дегидрогалогенирования и 1,4-дегалогенирования образуются хлор-*n*-ксилилен (Cl-ПК) и *n*-ксилилен (ПК), которые адсорбируются на подложке и полимеризуются. При последующей термообработке идет реакция вторичного дегидрогалогенирования и окончательно формируется сополимер ПФВ – ППК.

Оптические свойства синтезированных материалов исследовали методом УФ-спектроскопии. Было установлено, что спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции прекурсора слабо зависят от температуры подложки при осаждении. На рис. 6 приведены спектры прекурсора преПФВ(-196). Спектр поглощения прекурсора (рис. 6, кривая 1) близок к спектру ППК [34], полосы 230 и 270 нм обусловлены поглощением *n*-ксилола, наблюдается слабая полоса в области 300–350 нм без выраженных максимумов, медленно спадающая с увеличением длины волны.

Оценка толщины пленки из спектров поглощения, без учета отражения, дает величины $\sim 200 \text{ нм}$ для преПФВ(-196), около 100 нм для преПФВ(25) и 10 нм для преПФВ(50) при температуре сублимации 70°C , пиролиза 700°C и времени напыления 1 ч. Полученные образцы

преПФВ обладают флуоресценцией в области 330–550 нм, которая меняется при изменении длины волны возбуждающего света. Это связано с наличием в образцах нескольких оптических центров флуоресценции, которые представляют собой сопряженные фрагменты молекулярной цепи и образуются в результате пиролиза [10, 35]. Известно [35], что в ППК, полученном пиролизом *n*-циклофана, образуются стильбеновые фрагменты, обладающие высоким квантовым выходом флуоресценции, и несмотря на низкую концентрацию ($\sim 10^{-3}$ моль/л), они без труда были обнаружены люминесцентным анализом. Соответствующие этим фрагментам максимумы флуоресценции находятся в УФ-диапазоне при 350 и 370 нм. Аналогичные полосы были обнаружены в коротковолновой части спектров флуоресценции образцов преПФВ (рис. 6, кривая 3). Полосы в более длинноволновой части спектра связаны с излучением еще как минимум двух оптических центров. Максимумы при 406 и 437 нм близки по положению полосам в спектре флуоресценции дистирилбензола и указывают на наличие в образце и этого соединения. Третий обнаруженный нами флуоресцирующий центр имеет спектр, перекрывающийся со спектром дистирилбензола – его коротковолновая полоса имеет максимум при 440 нм, а длинноволновая расположена при 460 нм. Можно предположить, что этот оптический центр – соединение того же ряда, что стильбен и дистирилбензол, но с более

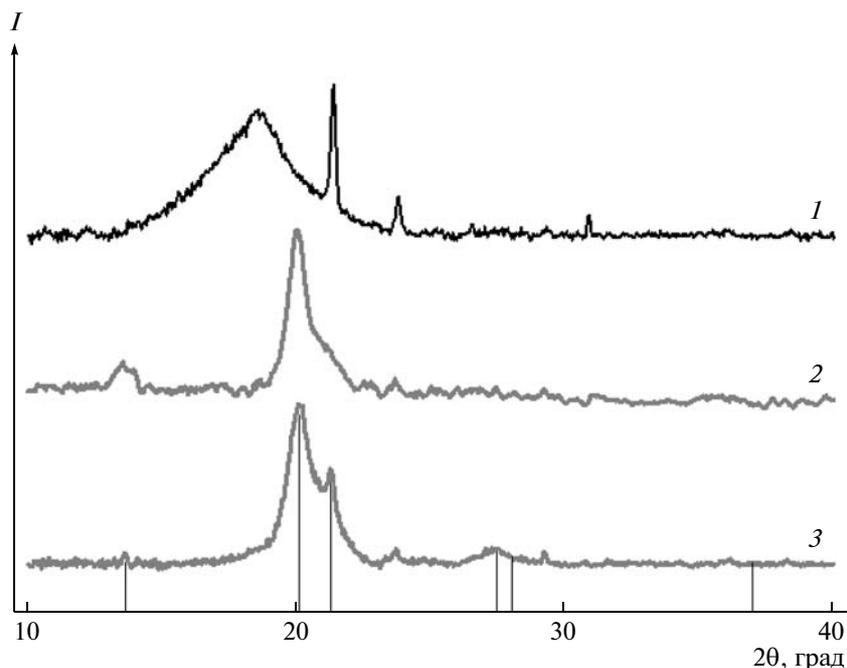


Рис. 5. Дифрактограммы преПФВ(25) (1), ПФВ(-196) (2) и ПФВ(25) (3). Вертикальными линиями отмечены рефлексы, соответствующие ПФВ, полученному из бис-сульфониевой соли на основе *n*-ксилилена [28].

длинной цепью сопряжения и содержит четыре бензольных фрагмента.

В спектре возбуждения флуоресценции (рис. 6, кривая 2) с поглощением стильбена и дистирилбензола связаны полосы 326, 344 нм и 375, 400 нм соответственно. К соединению с четырьмя бензольными фрагментами можно отнести самую длинноволновую полосу спектра с максимумом 430 нм. Таким образом, исследования люминес-

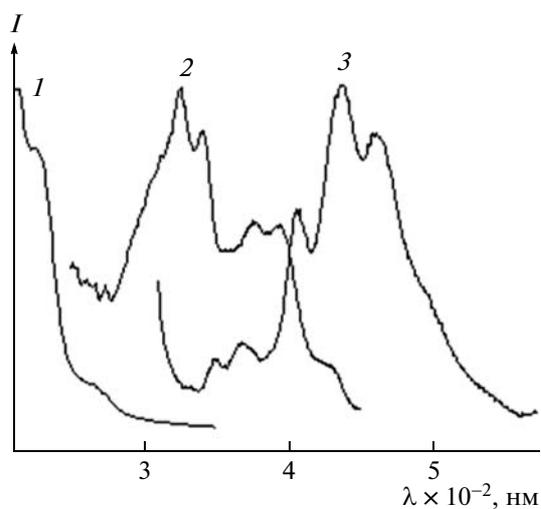


Рис. 6. УФ-спектры преПФВ(-196): 1 – поглощение, 2 – возбуждение флуоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 460$ нм), 3 – флуоресценция ($\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм).

ценции образцов преПФВ свидетельствуют о присутствии в них нескольких примесных центров испускания, образующихся на стадиях пиролиза, осаждения и последующей полимеризации. Спектр синхронного сканирования (рис. 7) подтверждает наличие в образцах преПФВ нескольких центров флуоресценции. Коротковолновая интенсивная полоса этого спектра с максимумом 340 нм связана с излучением стильбена, полоса с максимумом при 400 нм – дистирилбензола, а полоса с максимумом 430 нм обусловлена соединением с четырьмя бензольными фрагментами. Заметим, что в работе [35] в пленках ППК фрагменты дистирилбензола, а также фрагменты с четырьмя бензольными кольцами не обнаружены.

На рис. 8а приведены спектры поглощения образцов ПФВ, полученных термической обработкой прекурсора в вакууме и осажденных при различной температуре подложки. Спектр поглощения образца ПФВ(-196) характеризуется широкой полосой с максимумом при 405 нм и соответствует поглощению ПФВ, полученному полимеризацией бис-сульфониевой соли *n*-ксилилена [36]. Спектры поглощения ПФВ(25) и ПФВ(50) значительно отличаются от спектра ПФВ(-196). В них наблюдаются явно выраженные полосы с максимумами при 400 и 375 нм, относящиеся к переходу $S_0 \rightarrow S_1$ дистирилбензольных фрагментов полимерной цепи, а полосы с максимумами при 344 и 326 нм – к длинноволновому переходу стильбеновых фрагментов. Полоса с максимумом на длине волны 440 нм, связанная

с поглощением фрагмента с четырьмя бензольными кольцами, в этих образцах заметно слабее. Следует отметить отсутствие поглощения в области длины волн более 500 нм.

Спектры возбуждения подтверждают результаты, полученные из спектров поглощения. На рис. 8б приведены спектры возбуждения тех же образцов. На спектрах всех образцов ясно видны полосы, соответствующие фрагментам стибена (340 нм) и дистирилбензола (395 нм), и слабая полоса фрагмента с тремя двойными связями (четыре бензольных кольца, 435 нм). Молекулярная структура образующегося сополимера, распределение фрагментов ПФВ по длине зависит не только от состава, т.е. от концентрации хлор-*n*-ксилиленовых и *n*-ксилиленовых мономеров, но и от условий реакции, например от температуры подложки, так как при изменении подвижности различных мономеров на поверхности меняется и статистический характер их распределения по цепи. При более высокой температуре подложки образуется статистический сополимер, что и находит свое подтверждение из сравнения спектров поглощения и возбуждения, а также из представленных выше рентгеновских данных.

Для анализа оптических свойств сопряженных полимеров используют две принципиальные модели, описывающие природу фотовозбуждения и генерации носителей зарядов. В полупроводниковой зонной модели [37] свободные заряды генерируются в результате межзонного поглощения света, фотолюминесценция возникает из-за электронно-дырочной рекомбинации, а сдвиг Стокса между поглощением и люминесценцией интерпретируют как доказательство образования полярона, предшествующего рекомбинации. В этом случае край полосы фундаментального поглощения ПФВ рассматривается как межзонные переходы [38] и описывается выражением

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^k, \quad (2)$$

где α – коэффициент поглощения, hv – энергия фотона, A – нормировочная константа, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, k – константа, характеризующая тип оптического перехода и зависящая от размерности. Так как коэффициент отражения наших образцов незначителен (меньше 10%), можно записать $\alpha hv \sim \frac{hvD}{l}$, здесь D – оптическая плотность, l – толщина образца, тогда ширина запрещенной зоны определяется из выражения

$$\frac{d[\ln(Dhv)]}{d[hv]} = \frac{k}{hv - E_g} \quad (3)$$

На рис. 9а показана зависимость $d[\ln(Dhv)]/d(hv)$ от hv для образца ПФВ(25), ширина запрещенной зоны $E_g = 2.51$ эВ была определена из максимума при $hv = E_g$. Показатель степени k рассчитывали

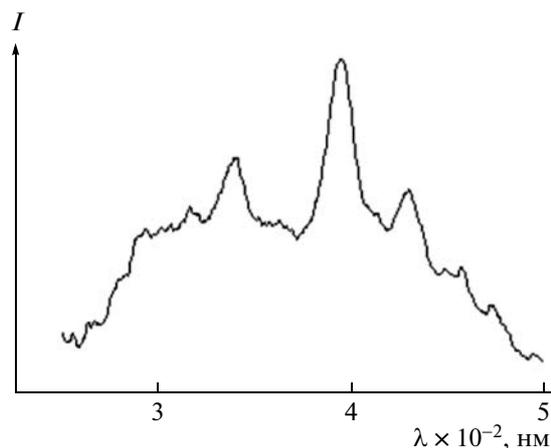


Рис. 7. Спектр синхронного сканирования прекурсора преПФВ(-196) с расстройкой 10 нм.

из зависимости $\ln(Dhv)$ от $\ln(hv - E_g)$ (рис. 9б). Известно, что для не прямых разрешенных переходов величина $k = 2$, для не прямых запрещенных переходов $k = 3$, для прямых разрешенных переходов $k = 0.5$ и $k = 1.5$ при прямых запрещенных переходах. Вычисленное значение $k \sim 0.5$ для образца ПФВ(25) указывает на наличие прямых разрешенных межзонных переходов. Для образцов ПФВ(-196) и ПФВ(50), $k \sim 0.3$ и ~ 0.55 , $E_g = 2.50$ и 2.74 эВ соответственно. Расчет величины ширины запрещенной зоны наших образцов удовлетворительно совпадает со значениями 2.3 эВ [39], 2.4 эВ [40] и 2.7 эВ [36], полученными из спектров поглощения ПФВ и методом циклической вольт-амперометрии. Следует отметить, что для образца ПФВ(-196) теоретически рассчитанное E_g в предположении прямых межзонных разрешенных переходов, т.е. при $k = 0.5$ также составило 2.50 эВ.

Ширину запрещенной зоны определяли и другим способом. На рис. 10 приведены спектры поглощения и люминесценции образца ПФВ(-196). Следуя работе [41], низкоэнергетический пик, наблюдаемый на второй производной спектра поглощения (рис. 10, кривая 3), можно отнести к значению E_g , положение пика при 2.58 эВ несколько выше величины, найденной из края полосы фундаментального поглощения ($E_g = 2.50$ эВ). Для образцов ПФВ(25) и ПФВ(50) она равна 2.60 и 2.58 эВ. Стоксов сдвиг составляет 100 , 100 и 85 мэВ для ПФВ(-196), ПФВ(25) и ПФВ(50), что значительно выше 12 мэВ, полученных в работе [42]. В нашем случае сдвиг Стокса, по-видимому, характеризует ширину распределения фрагментов по размерам и определяется миграцией экситонов. Колебательная энергия молекул, определенная из спектров поглощения и люминесценции, составляет 0.13 и 0.14 эВ для ПФВ(-196); 0.15 и 0.14 эВ для ПФВ(25); 0.17 и 0.16 эВ для ПФВ(50).

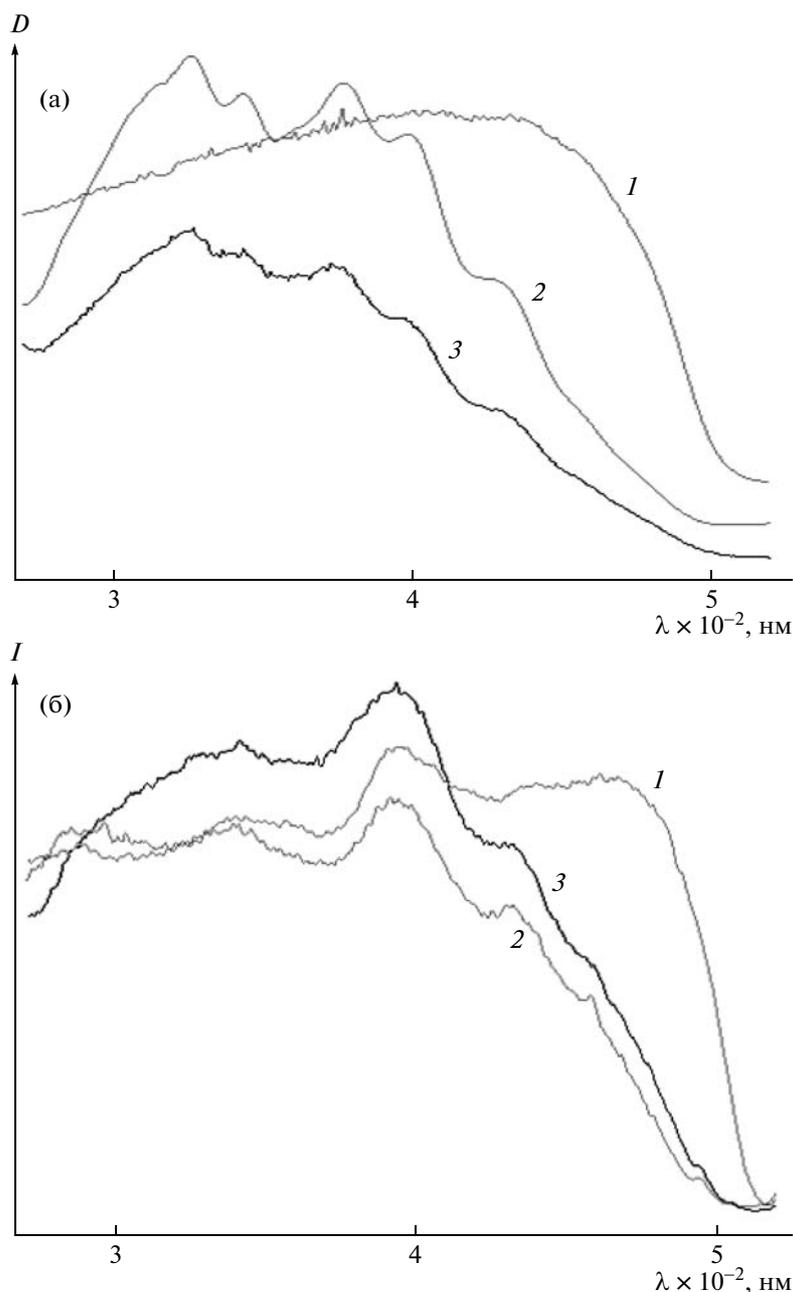


Рис. 8. Спектры поглощения (а) и возбуждения флуоресценции при $\lambda_{\text{рег}} = 530 \text{ nm}$ (б) ПФВ, полученного при разной температуре подложки: 1 – ПФВ(–196), 2 – ПФВ(25), 3 – ПФВ(50).

Фактор Хуанга–Риса, полученный из соотношения интегральных интенсивностей фоновых полос люминесценции (разложение спектра люминесценции приведено на рис. 11), равен 1.81 для ПФВ(–196); 2.03 в ПФВ(25); 2.00 в ПФВ(50), что согласуется с данными [43]. В модели молекулярных экситонов ПФВ [42, 44] при поглощении света образуются сильно связанные электронно-дырочные пары (экситоны Френкеля). Фрагменты ПФВ, на которых делокализовано возбуждение – хромофоры, характеризуются распределе-

нием по длине. Эффективная длина сопряжения $L_{\text{эф}}$ меньше полной длины цепи из-за различных дефектов и является статистической величиной, характеризующей неоднородное уширение полосы поглощения. Оценку эффективной длины цепи сопряжения флуоресцирующих фрагментов ПФВ проводили способом, описанным в работе [45], на основании эмпирически установленной зависимости положения коротковолнового максимума спектра флуоресценции ($E_{\text{max}} = h\nu_{\text{max}}$) от размера молекулы ПФВ. Спектры люминесцен-

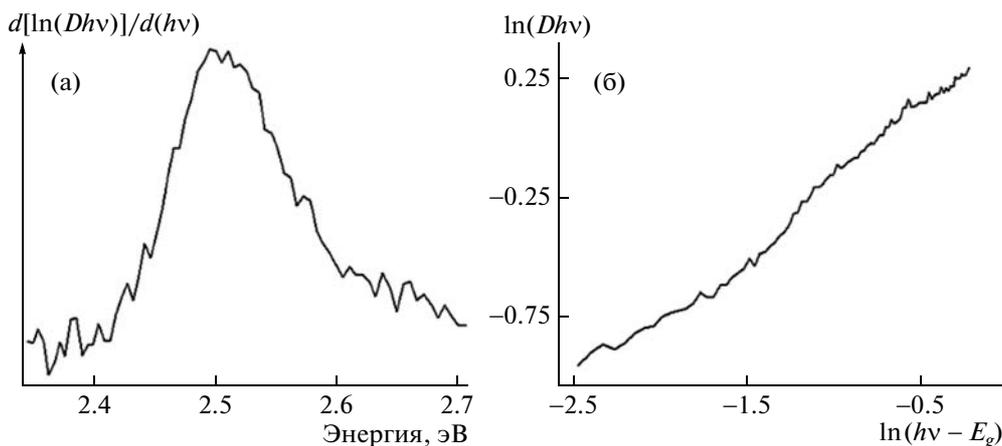


Рис. 9. Зависимости $d[\ln(Dhv)]/d(hv)$ от энергии (а) и $\ln(Dhv)$ от $\ln(hv - E_g)$ (б).

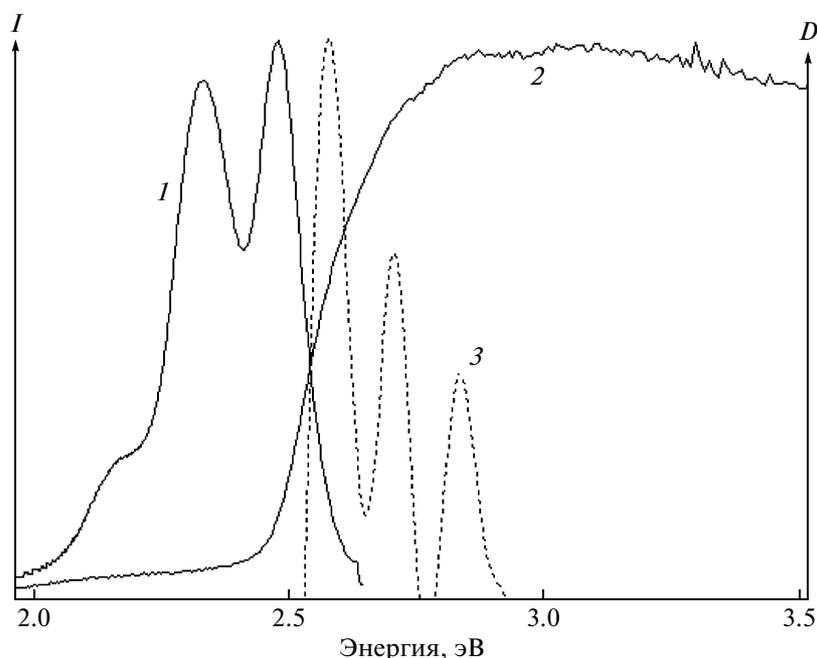


Рис. 10. УФ-спектры образца ПФВ(-196): 1 – флуоресценция ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм), 2 – поглощение, 3 – отрицательная вторая производная спектра поглощения.

ции являются достаточно структурными, что позволяет провести измерение энергии с большой точностью. Если ввести в качестве параметра, характеризующего длину цепи сопряжения, число атомов углерода m , расположенных на самом коротком пути, соединяющем концы молекулы [46, 47], то экспериментальные значения E_{max} для ряда олигомеров ПФВ хорошо ложатся на прямую:

$$E_{\text{max}} = 2.37 + 6.51/m \quad (4)$$

Эта зависимость использована для определения эффективной длины цепи сопряжения ПФВ. Установлено, что количество повторяющихся звеньев *n*-фениленвинилена зависит от темпера-

туры подложки при осаждении мономера – с увеличением температуры длина цепи сопряжения уменьшается: для ПФВ(-196) она составила 12 структурных единиц, для образца ПФВ(25) равна 10 звеньям и 8 звеньям для ПФВ(50). Отсутствие флуоресценции фрагментов длиной меньше $L_{\text{эф}}$ может быть связано со спектральной диффузией элементарных возбуждений, т.е. случайных их блужданий по фрагментам цепи. Синглетные экситоны – элементарные возбуждения, локализуясь на длинных фрагментах, приводят к люминесценции и характеризуются полосою $h\nu_{\text{max}}$. Другим объяснением отсутствия флуоресценции коротких фрагментов является

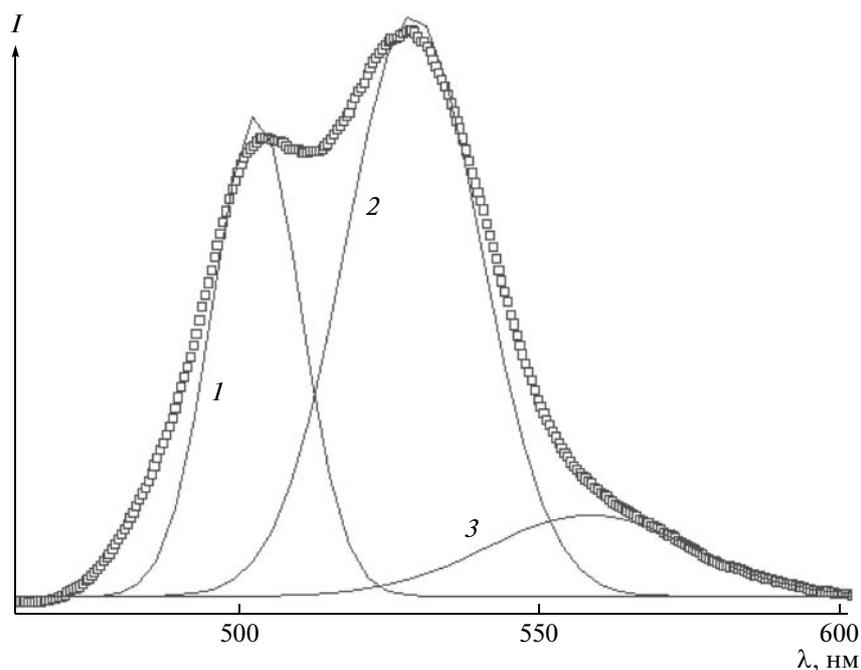


Рис. 11. Разложение спектра люминесценции ($\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм) ПФВ(-196). Компоненты разложения соответствуют переходу из возбужденного состояния $S_1 \rightarrow S_0$, линии 0-0 (1), 0-1 (2) и 0-2 (3) флуоресценции.

безызлучательный перенос по механизму Ферстера [48].

Спектры возбуждения флуоресценции свидетельствуют об эффективности процесса переноса энергии. Как отмечено выше, в спектрах возбуждения образцов ПФВ при регистрации флуоресценции на длине волны 530 нм отчетливо проявляются полосы с максимумами 340 и 400 нм, которые можно отнести к полосам поглощения стильбена и дистирилбензола соответственно. Между тем флуоресценция олигомеров дистирилбензола и стильбена располагается значительно ближе 530 нм, что указывает на перенос энергии возбуждения с фрагментов дистирилбензола и стильбена на участки с более длинной цепью сопряжения, которые и являются центрами флуоресценции. Очевидно, что перенос энергии на флуоресцирующие центры с дистирилбензольных фрагментов более эффективен, чем со стильбеновых, поскольку в соответствии с теорией Ферстера скорость безызлучательного переноса энергии пропорциональна интегралу перекрытия спектра флуоресценции донора и спектра поглощения акцептора энергии. Фрагменты дистирилбензола, обладающие более длинноволновой флуоресценцией, лучше удовлетворяют требованиям индуктивно-резонансного переноса энергии на флуоресцирующие центры. Излучательный перенос энергии с фрагментов дистирилбензола также более вероятен, чем с фрагментов стильбена.

На основании полученных данных можно утверждать, что исследованные образцы характеризуются заметной концентрацией фрагментов стильбена и дистирилбензола. Однако, несмотря на то, что выход флуоресценции соответствующих олигомеров значителен (для дистирилбензола в растворе толуола он равен 0,78 [49]), флуоресценция этих фрагментов в исследованных образцах обнаружена не была. Все образцы обладают интенсивной флуоресценцией, лежащей в значительно более длинноволновой области 490–600 нм (рис. 10, 11). Следует отметить, что люминесценция полученных образцов соответствует люминесценции сополимеров ПФВ–ППК при небольшом содержании *n*-ксилиленовых фрагментов [11]. К сожалению, на основании полученных данных нельзя определить механизм переноса энергии: излучательный или безызлучательный. Выяснение этого вопроса требует изучения концентрационной зависимости выхода флуоресценции или исследований с привлечением временных методик. Отметим, что интенсивность полосы дистирилбензола (максимум при 400 нм) в спектре возбуждения выше, чем интенсивность полосы стильбена (максимум при 340 нм), тогда как в спектре поглощения более интенсивны полосы стильбена. Это можно объяснить тем, что в исследованной системе имеет место не только перенос энергии на флуоресцирующие центры, но и безызлучательная дезактивация возбужденных фрагментов стильбена и дистирилбензола.

Таким образом, оптические спектры образцов прекурсора и ПФВ, синтезированных при различных условиях, показывают, что варьирование температуры синтеза приводит к изменению молекулярного строения сополимера, длина *n*-фениленвиниленовых фрагментов заметно понижается при повышении температуры подложки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dai L.* // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1999. V. 39. № 2. P. 273.
2. *Cho B.R.* // Prog. Polym. Sci. 2002. № 27. P. 307.
3. *Errede L.A., Szwarz M.* // Quart. Rev. London. 1958. V. 12. P. 301.
4. *Gorham W.F.* // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. № 12. P. 3027.
5. *Iwatsuki S.S., Kubo M., Kamenchi T.* // J. Chem. Lett. 1991. P. 1071.
6. *Staring E.G.J., Braun D., Rikken G.L.J.A., Demandt R.J.C.E., Kessener Y.A.R.R., Bouwmans M., Broer D.* // J. Synth. Met. 1994. V. 67. P. 71.
7. *Schafer O., Griener A., Pommerehne J., Guss W., Vestweber H., Tak H.Y., Bassler H., Schmidt C., Scharrel B., Stumpfgen V., Wendorff J.H., Spiegel S., Moller C., Spiess H.W.* // J. Synth. Met. 1996. V. 82. P. 1.
8. *Vaeth K.M., Jensen K.F.* // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 10. P. 814.
9. *Vaeth K.M., Jensen K.F.* // J. Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 15. P. 2091.
10. *Vaeth K.M., Jensen K.F.* // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6789.
11. *Vaeth K.M., Jensen K.F.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 5336.
12. *Li A.-K., Janarthanan N., Hsu C.-S.* // Polym. Bull. 2000. V. 45. P. 125.
13. *Kim K., Jung M.Y., Zhong G.L., Jin J.-I., Kim T.Y., Ahn D.J.* // J. Synth. Met. 2004. V. 144. P. 7.
14. *Joo S.-H., Lee C.-Y., Kim K., Lee K.-R., Jin J.-I.* // Korean Chem. Soc. 2006. V. 27. № 2. P. 169.
15. *Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* // Рос. нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1-2. С. 58.
16. *Озерин А.Н., Иванов С.А., Чвалун С.Н., Зубов Ю.А.* // Завод. лаб. 1986. Т. 52. № 1. С. 20.
17. *Meakin P.* Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1998.
18. *Стрельцов Д.Р., Бузин А.И., Григорьев Е.И., Дмитрияков П.В., Маилян К.А., Пибалк А.В., Чвалун С.Н.* // Рос. нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7-8. С. 115.
19. *Palasantzas G., Tsamouras D., De Hosson J.Th.M.* // Surf. Sci. 2002. 507-510. P. 357.
20. *Аззам Р., Башара Н.* Эллипсометрия и поляризованный свет. / Пер. с англ. под ред. А.В. Ржанова, К.К. Свиташева. М.: Мир, 1981.
21. *Burzynski R., Prasad P.N., Karasz F.E.* // Polymer. 1990. V. 31. P. 627.
22. *Swiatkiewicz J., Prasad P.N., Karasz F.E.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 1. P. 525.
23. *Rode D.L.* // J. Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 4036.
24. *Вест В.* Применение спектроскопии в химии / Под ред. В.М. Сахарова. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
25. *Купцов А.Х., Жижин Г.Н.* Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М.: Физматлит, 2001.
26. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
27. *Lahann J., Langer R.* // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 4380.
28. *Bradley D.D.C.* // J. Phys. D. 1987. V. 20. P. 1389.
29. *Zyung T., Kim J.-J.* // J. Appl. Phys. Lett. 1995. V. 23. № 4. P. 3420.
30. *Osterbacka R., Wohlgenannt W., Shkunov M., Chinn D., Vardeny V.Z.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 19. P. 8905.
31. *Niegisch W.D.* // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 1. P. 4041.
32. *Kubo S., Wunderlich B.* // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. P. 4565.
33. *Chen D., Winokur M.J., Masse M.A., Karasz F.E.* // J. Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 10. P. 6759.
34. *Takai Y., Kurachi A., Mizutani T., Ieka M., Seki K., Inokuchi H.* // J. Phys. D. 1982. V. 15. P. 917.
35. *Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Маилян К.А., Сергеев А.М., Пибалк А.В., Кардаш И.Е.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1525.
36. *Onoda M., Manda Y., Isawa T., Nakayama H., Amakawa K., Yoshino K.* // J. Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 18. P. 11826.
37. *Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.-P.* // Rev. Modern Phys. 1988. V. 60. P. 781.
38. *Зеегер К.* Физика полупроводников. М.: Мир, 1977.
39. *Onoda M., Morita S., Isawa T., Nakayama H., Amakawa K., Yoshino K.* // J. Phys. D. 1991. V. 24. P. 1152.
40. *Eckhardt H., Shacklette L.W., Jen K.Y., Elsenbaumer R.L.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 2. P. 1303.
41. *Hagler T.W., Pakbaz K., Voss K.F., Heeger A.J.* // J. Phys. Rev. B. 1991. V. 44. № 16. P. 8652.
42. *Rauscher U., Bassler H., Bradley D.D.C., Hennecke M.* // J. Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 9830.
43. *Bassler H., Schweitzer B.* // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 173.
44. *Rauscher U., Schultz L., Greiner A., Bassler H.* // J. Phys. Rev. C. 1989. V. 1. P. 9751.
45. *Woo H.S.* // Synth. Met. 1993. V. 59. P. 13.
46. *Mahrt R., Yang J., Greiner A., Bassler H.* // Macromolecules. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 415.
47. *Ho P.K.H.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 6. P. 2709.
48. *Rauscher U., Bassler H.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 398.
49. *Красовицкий Б.М., Гринев Б.В., Винецкая Ю.М., Богданова Л.И.* Спектры органических люминофоров. Атлас. № 1. МАН Украины. Науч.-техн. концентр и институт монокристаллов. Харьков: Фолио, 2001.

УДК 541.64:546(254-31+57)

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ЕГО НАНО Ag-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА¹

© 2010 г. Э. Е. Саид-Галиев*, А. И. Стаханов*, И. В. Благодатских*,
Е. М. Кобицкая*, А. Р. Хохлов*, А. В. Наумкин*, И. О. Волков*,
В. В. Волков**, Э. В. Штыкова**, К. А. Дембо**, С. А. Писарев***

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

** Учреждение Российской академии наук
Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН
117333 Москва, Ленинский пр., 59

*** Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

Поступила в редакцию 28.04.2009 г.

Принята в печать 09.09.2009 г.

Синтезирован поливинилпирролидон в среде сверхкритического диоксида углерода при давлении 20 МПа и температуре 65°C. В пленки полученного поливинилпирролидона импрегнирован органический комплекс 1,5-(циклооктадиен)-1,1,1,5,5,5-гекса-фторацетилацетонат серебра с последующим восстановлением металла водородом. Химическое строение и структура синтезированных нанометаллополимерных композитов исследованы методами малоуглового рентгеновского рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-Фурье и УФ-спектроскопии, рентгено-флуоресцентного анализа. Показано, что в результате импрегнации и восстановления введенного комплекса образуются наночастицы серебра в нуль-валентном состоянии с преимущественным размером порядка 1 нм.

Повышенное внимание фармацевтической промышленности привлекают исследования в области биосовместимых полимеров. Интерес к подобному типу соединений связан как перспективой их применения при эндопротезировании (искусственный хрусталик, сердечные клапаны, протезы сосудов и суставов), так и с возможностью использования полимерных носителей для дозированной целевой доставки лекарственного препарата, что особенно актуально в случае лекарств, обладающих низкой растворимостью в воде и спирте (кетопрофен, ибупрофен) [1]. Биосовместимые полимерные носители впоследствии либо выводятся из организма, либо поглощаются им.

Одним из наиболее известных биосовместимых полимеров является поливинилпирролидон

(ПВП), давно и активно применяемый в медицине в качестве консерванта крови, деинтоксикационного материала, связующего для большого числа фармакологических препаратов, загустителя для жидких лекарственных форм, а также как оболочка для направленной доставки лекарств, изготовления биоактивных мазей и кремов в косметике [2]. Медицинское применение предъявляет высокие требования к чистоте полимера и его физико-механическим свойствам. Получаемый в промышленности в водном растворе с персульфатом калия в качестве катализатора [3] полимер содержит до 15 мас. % воды, которую чрезвычайно трудно удалить из него, поскольку она удерживается водородными связями. Присутствие влаги приводит к получению мутных пленок и снижает физико-механические свойства полимера.

Проблему можно решить, используя в качестве реакционной среды сверхкритический диоксид углерода. Он дешев, доступен, не горюч и не взрывоопасен, химически инертен и по завершении синтеза спонтанно и полностью испаряется из реакционной системы [4]. Сверхкритический диоксид углерода в качестве растворителя не участвует в передаче цепи в радикальной полиме-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований-офи (код проекта 08-03-12152), а также Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН ("Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров").

E-mail: stakh@ineos.ac.ru, stakh@rambler.ru (Стаханов Андрей Игоревич).

ризации, позволяет управлять его растворяющей способностью с помощью температуры (обычный способ) или давления. Кроме того, по окончании синтеза сверхкритические среды могут применяться в проточном режиме для удаления из полученных полимеров таких примесей, как остатки мономеров, олигомеров, катализаторов.

Одним из актуальных направлений модификации полимеров является введение мелкодисперсных частиц металлов для придания полимерным материалам функциональных свойств. В полимерах медицинского назначения это, в частности, добавки серебра, придающего материалу антибактериальную активность [5, 6]. Особенно перспективным кажется введение наночастиц серебра, обладающих за счет размерного эффекта повышенным бактерицидным действием по сравнению с металлом в блоке, в полимеры медицинского назначения, например, ПВП, хитозан, коллаген, полилактид [7] и другие. Существует несколько традиционных способов получения наночастиц серебра: цитратный метод (или метод Туркевича), боргидридный метод (наиболее часто применяемый в настоящее время), синтез в двух фазных органических системах, реакция Толленса, синтез в обратных мицеллах, а также нетрадиционные способы: лазерная абляция, радиолитический метод, вакуумное испарение металла и электроконденсационный метод Сведберга, а также биосинтез. Общий и существенный недостаток большинства методов синтеза в водных средах — невозможность достижения высоких концентраций наночастиц серебра в конечных растворах ($<10^{-4}$ моль/л), что связано с их агрегативной неустойчивостью. Поэтому приходится использовать ПАВ, что загрязняет реакционную систему и требует дополнительной очистки поверхности конечных наночастиц.

При лазерной абляции обычно наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам, что связано с механизмом воздействия лазерного пучка на аэрозоль микрочастиц серебра. С помощью известных методов получают частицы с минимальными размерами вплоть до 7–5 нм. С помощью технологии сверхкритических флюидов удалось понизить эти размеры до 4–2 нм [8].

Предлагаемый в данной работе метод также является нетрадиционным и заключается в иммобилизации в полимерной матрице наночастиц серебра, которую проводят с помощью активной растворяющей и транспортной среды — сверхкритического диоксида углерода

Первый опыт синтеза ПВП в сверхкритическом диоксиде углерода [9] в присутствии ПАВ 1,1-дигидроперфтороктилакрилата (ФОА) показал, что полученный ПВП модифицирован структурой ПАВ, что, по мнению авторов, объясняется графт-сополимеризацией винилпирролидона с ФОА вследствие переноса растущей цепи на ФОА.

Молекулярно-массовые характеристики, полученные методами статического светорассеяния и ГПХ, оказались противоречивыми. Таким образом, требуются дальнейшие исследования для лучшего понимания закономерностей полимеризации ВП в сверхкритическом диоксиде углерода.

Настоящая работа посвящена синтезу ПВП в среде сверхкритического диоксида углерода, получению на его основе содержащих наночастицы серебра композитов и исследованию их структуры и свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

1-Винил-2-пирролидон (ВП) (“Aldrich”, химическая чистота более 99%) перегоняли при давлении 11 мм рт. ст., собирая основную фракцию с $T_{\text{кип}} = 93\text{--}95^\circ\text{C}$. Инициатором радикальной полимеризации служил ДАК (AIBN) (“Fluka”, химическая чистота более 98%) без предварительной очистки. Для импрегнации серебра использовали комплекс (1,5-циклооктадиен)-1,1,1,5,5,5-гексафторацетилацетонат серебра (CODAg[hfacac]) “Aldrich”, химическая чистота 99%). Полимеризацию и импрегнацию проводили в среде CO_2 (химическая чистота 99.997%, содержание влаги 0.001%). Для восстановления комплекса серебра применяли технический водород (химическая чистота 99.97%, содержание влаги 0.02%). Растворители хлористый метилен, метанол и диэтиловый эфир очищали перегонкой в соответствии с методиками [10].

Установка

Полимеризацию ВП, импрегнацию полученного полимера комплексом CODAg[hfacac] и восстановление композита проводили на установке, позволяющей получать жидкий CO_2 и состоящей из баллона с газом, ручного цилиндрического пресса фирмы “High Pressure Equipment”, металлического реактора типа “гильза” из нержавеющей стали с диаметром рабочей камеры 20 мм и объемом 10 см³ и магнитной мешалки с подогревом (торговая марка “IKA RET basic C”), снабженной термометром сопротивления, включенным в электронную схему мешалки и поддерживающим температуру с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Методика получения ПВП

Полимеры ПВП получали методом радикальной полимеризации ВП в среде сверхкритического диоксида углерода, используя ДАК в качестве инициатора в количестве 0.01, 0.015, 0.05, 0.1, 2.0 и 2.5 мас. % по отношению к мономеру. Навески мономера и инициатора загружали в реактор с

тефлоновой мешалкой. Реактор затем герметизировали, продували CO_2 , помещали в водяную баню, установленную на магнитной мешалке, включали перемешивание, нагревали до 65°C , создавали давление 20 МПа и далее поддерживали эти условия в течение 48 ч. После проведения реакции давление сбрасывали, реактор разгерметизировали, содержимое растворяли в метаноле и высаживали в диэтиловый эфир. Образцы полимеров сушили в вакуумном шкафу в течение 3 ч при комнатной температуре и затем в течение 5 ч при 60°C .

Пленки получали следующим образом. Порошок ПВП в количестве, необходимом для получения пленки заданной толщины, растворяли в смеси метанола и хлористого метилена (1 : 1 по объему). Пленку формировали методом полива на тефлоновую подложку. После испарения растворителя полимерную пленку помещали в вакуумный шкаф и сушили в течение 12 ч при 20°C , а затем 8 ч при 60°C . Толщина полученных прозрачных пленок 10–13, 78–90 и 190–200 мкм.

Импregnацию CODAg[hfacac] в пленки ПВП осуществляли в среде сверхкритического диоксида углерода по следующей методике. В верхнюю часть металлического реактора, разделенного металлической сеткой на две части, помещали пленку ПВП, а в нижнюю часть – импregnируемый комплекс и мешалку в тефлоновой оболочке. Реактор герметизировали, продували CO_2 , нагревали до 100°C и с помощью ручного пресса устанавливали давление 9 МПа. Импregnацию проводили в течение 5 ч.

Восстановление CODAg[hfacac] в полимерной матрице осуществляли в токе водорода. На дно металлического реактора помещали импregnированную серебряным комплексом пленку. Реактор герметизировали, продували небольшим количеством CO_2 и нагревали до 60°C . Через входной кран игольчатого типа из баллона вводили водород до давления 11 МПа. Время восстановления 4 ч.

Методы анализа

Для получения ИК-спектров использовали пленки ПВП и композитов толщиной 10–13 мкм. Спектры снимали на приборе “FT-IR Thermo Nicolet”.

УФ-спектры исходного импregnированного и восстановленного образцов полимеров снимали на приборе “Helios α ” в виде тонких пленок, нанесенных на кварцевые подложки.

ММ полученных полимеров определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы “Waters”, снабженном рефрактометром М 2410 и колонками Ultrahydrogel 500 и 1000. Элюентом служил раствор 0.1 М NaNO_3 в ацетонитриле при 30°C . Скорость потока элюента 1 мл/мин. В качестве стандарта

использовали образцы ПЭО (Polymer standarts, service USA Inc.)

Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы “Philips”, при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образцы готовили к исследованию измельчением пленки в агатовой ступке. Полученные частицы наносили на углеродную пленку-подложку, находящуюся на медной объектной сетке.

Микрофотографии поперечного среза пленок синтезированных образцов ПВП и ПВП, содержащего частицы восстановленного серебра, получали с помощью оптического микроскопа OLYMPUS BX-51 (Япония).

Элементный состав поверхности и валентное состояние атомов исследовали с помощью РФЭС. Рентгеновские фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре XSAM-800 фирмы “Kratos” (Великобритания). В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения $\text{MgK}_\alpha = 1253.6$ эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт. Каждая линия спектра была аппроксимирована гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытывавшими потери энергии, – прямой линией. Измерения выполняли при давлении $\sim 10^{-9}$ мм рт. ст. Образцы закрепляли на титановом держателе с помощью двусторонней проводящей липкой ленты. Спектры снимали при комнатной температуре. Калибровку спектрометра осуществляли по пикам Au $4f_{7/2}$ и Ni $2p_{3/2}$, энергия которых равна 84.0 и 852.7 эВ. Количественный анализ проводили по формуле

$$I \sim A(E)\sigma f n \lambda(E),$$

где $A(E)$ – аппаратная функция спектрометра, σ – сечение фотоионизации данной внутренней оболочки, f – параметр асимметрии, n – число атомов в единице объема, λ – длина свободного пробега фотоэлектронов без неупругих потерь, произведение $\sigma f \lambda$ – коэффициент элементной чувствительности. Для данной области энергий функции $A(E)$ и $\lambda(E)$ пропорциональны $E^{3/2}$ и $E^{1/2}$ соответственно. Численные значения σ и f для определения коэффициента элементной чувствительности взяты из работы [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все полученные образцы ПВП, а также промышленные образцы характеризуются бимодальным распределением по ММ (таблица), что связано, по-видимому, с осадительным характером полимеризации в сверхкритическом диоксиде углерода и переходом кинетики в диффузионную область.

Свойства коммерческих и синтезированных в среде сверхкритического диоксида углерода образцов ПВП

Образец	ДАК, мас. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_{ст}^{**}$, °C (ТМА)
ПВП	0.01	15.7	35.7	2.27	108.5
ПВП	0.015	24.2	63.6	2.63	161.9
ПВП	0.05	34.2	133.8	3.9	—
ПВП	0.1	46.9	225.4	4.8	—
ПВП	1.0	52.4	248.1	4.7	—
ПВП*	2.0	120.2	303.9	2.53	—
ПВП*	2.0	87.2	144.6	1.66	128.8
ПВП–ФОА*	2.0	107.8	344.6	3.2	123.9
ПВП–ФОА*	2.0	65.1	121.9	1.87	—
ПВП	2.5	100.0	264.0	2.64	168.0
58.000**	—	10.9	30.2	2.75	164.0

* Средние молекулярные массы рассчитаны для каждого отдельного пика.

** Стандартные образцы фирмы "Aldrich".

Анализ данных таблицы показывает, что рост концентрации инициатора в 250 раз увеличивает ММ в ~9 раз. Такая зависимость для радикальной полимеризации является аномальной.

В литературе, связанной с радикальной полимеризацией в сверхкритическом диоксиде углерода, обращает на себя внимание высокая концентрация применяемого инициатора (в основном ДАК) [9]. Так, вместо обычно используемой в радикальной полимеризации в растворе и расплаве концентрации инициатора 0.01–0.1 мас. %, в среде сверхкритического диоксида углерода берут 1–2 мас. %. Можно было бы предположить, что причиной является нежелание заниматься перегонкой акрилатов (или других мономеров с кратными связями) для освобождения от ингибитора (такая перегонка часто сопровождается полимеризацией), однако и в случае использования перегонных мономеров концентрацию выбирают такую же [12]. Для объяснения этого факта следует обсудить свойства данного флюида по сравнению с органическим растворителем в контексте выбора концентрации инициатора. Например, если рассмотреть клеточный эффект, то у сверхкритического диоксида углерода вследствие низкой вязкости и высокой скорости массообмена этот эффект должен быть пониженным, приводя к более эффективному выходу радикалов из клетки по сравнению с органическим растворителем. Следовательно, концентрацию инициатора можно было бы выбирать еще меньшую, чем для полимеризации в растворителе. Кроме того, ДАК достаточно хорошо растворим в сверхкритическом диоксиде углерода, как было показано в работах конца 90-х годов XX века [13]. Если концентрация инициатора лимитируется предельной растворимостью при заданных условиях эксперимента, то при низкой его концентрации ММ

должна только возрастать, а при увеличении концентрации должна соблюдаться известная зависимость $MM = f(1/c)$. Весь накопленный опыт в радикальной полимеризации и логические рассуждения ведут к выводу об обратной зависимости величины ММ от концентрации инициатора. Можно было бы представить, что полученная зависимость является артефактом, если бы это был отдельный эксперимент, но ММ возростала симбатно с повышением концентрации инициатора в серии измерений (таблица). Нет также оснований полагать, что радикалы гибнут в какой-либо химической реакции, кроме расщепления двойной связи мономера. Вместе с тем известно, что сам диоксид углерода в химических реакциях не активен, если нет специального катализатора [14].

Следует также отметить, что введение ПАВ (ФОА) при полимеризации ВП в среде сверхкритического диоксида углерода не приводит к существенному росту ММ полимера (таблица).

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходной полимерной пленки ПВП толщиной 10–13 мкм (кривая 1) и спектры пленок, полученные после импрегнации и восстановления импрегнированного комплекса серебра (кривые 2, 3). Импрегнирование комплекса в пленку ПВП приводит к появлению полос поглощения в области 1157 см^{-1} , характерных для валентных колебаний группы CF_3 (спектр 2), что свидетельствует об эффективном включении комплекса серебра в полимерную матрицу. Сравнение спектров импрегнированного и восстановленного образцов (спектры 2 и 3) показывает, что после восстановления полоса 1157 см^{-1} испытывает "красный" сдвиг в 10 см^{-1} .

Это означает, что комплекс серебра претерпел некоторые химические изменения, и взаимодействие группы CF_3 с остальными группами, в том

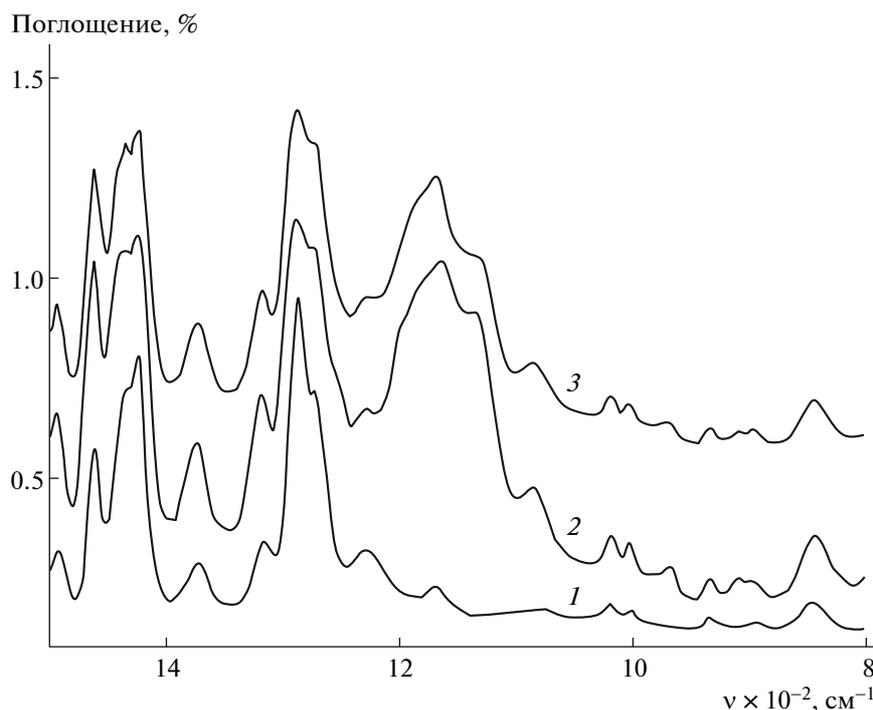


Рис. 1. ИК-спектр исходной пленки ПВП толщиной 10–13 мкм (1), пленки ПВП, импрегнированной комплексом CODAg[hfacac] (2), и пленки после восстановления комплекса CODAg[hfacac] водородом (3).

числе с входящими в полимерную цепь, изменилось. Однако продукт превращения лиганда, содержащий группу CF_3 , частично остается в матрице, что, вероятно, связано с диполь-дипольным взаимодействием полярного фторсодержащего лиганда, входящего в состав комплекса, с полярными группами полимерной матрицы или, возможно, с образованием водородных связей, если при наличии следов воды дикетон превращается в спирт.

УФ-спектры исходной пленки ПВП, комплекса CODAg[hfacac] (раствор в метаноле) и полимерных пленок, импрегнированных комплексом CODAg[hfacac], до и после восстановления комплекса, представлены на рис. 2.

Видно (кривая 1), что область поглощения пленки ПВП находится ниже 300 нм и не мешает наблюдению изменений, происходящих в ходе введения в матрицу комплекса серебра. После импрегнации пленки ПВП комплексом CODAg[hfacac] наряду с собственной полосой поглощения комплекса ($\lambda_{\text{max}} = 324$ нм) возникает новая широкая полоса с максимумом при ~ 418 нм (полоса плазмонного резонанса наночастиц серебра [15]) (рис. 2, кривая 3), а после восстановления эта полоса является единственной (кривая 4). На основании приведенных данных можно заключить, что восстановление комплекса водородом прошло успешно, однако такое восстановление начинается уже на стадии импрегнации, причем образуются наночастицы Ag разных размеров,

что выражается в уширении соответствующих полос поглощения (рис. 2, кривые 3 и 4) [16].

Такой вывод подтверждают и результаты электронной микроскопии.

Из рис. 3 следует, что уже в процессе импрегнации образуются частицы серебра с широким распределением по размеру, от 1–3 до 16–20 нм. Интересно, что в электронно-микроскопическом масштабе комплекс серебра достаточно равномерно распределяется по объему полимерной матрицы, что связано со способом приготовления образца для микроскопического исследования (растирание пленки в агатовой ступке), тогда как из оптической микрофотографии поперечного среза пленки (рис. 4) видно, что импрегнация подвергается в основном поверхностные слои пленки толщиной около 70 мкм.

Фотография поперечного среза пленки толщиной ~ 200 мкм, отлитой из синтезированного ПВП после восстановления металла, приведена на рис. 4. В объеме пленки наблюдается множество полостей, представляющих собой закрытые поры, которые образуются при декомпрессии реактора в результате мгновенного расширения полимера, пластифицированного диоксидом углерода. Красно-коричневая окраска, присущая импрегнированным участкам пленки, появляется и при восстановлении водородом чистого комплекса CODAg[hfacac]. Продукты его распада, растворенные в этаноле, имеют такую же окраску. Характер окраски пленки свидетельствует о том,

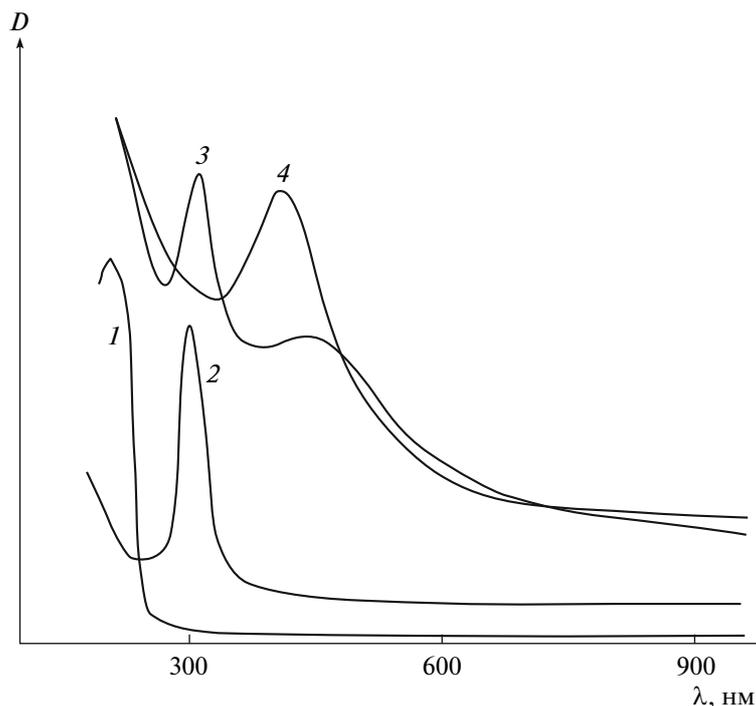


Рис. 2. УФ-спектры исходной пленки ПВП (1), комплекса CODAg[hfacac] (раствор в метаноле) (2), пленки ПВП, импрегнированной комплексом CODAg[hfacac], (3) и этой же пленки после восстановления комплекса водородом (4).

что после восстановления комплекса продукты распада (лиганда) частично сохраняются в полимерной матрице, и полное их удаление затруднено диффузией сквозь поверхностные слои полимера даже в условиях вакуумной откачки. В то же время полное удаление лиганда может стать невозможным из-за химических реакций продуктов распада с полимерной мат-

рицей. Этим, вероятно, и объясняется практически полное совпадение полос поглощения ИК-спектров импрегнированных CODAg[hfacac] пленок ПВП до и после восстановления водородом (рис. 1, кривые 2 и 3).

Размер и распределение по размерам наночастиц серебра в пленке ПВП исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеивания [17].

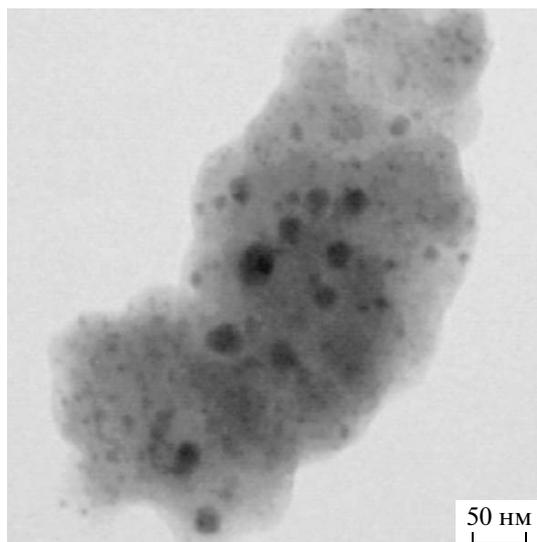


Рис. 3. ПЭМ-микрофотография пленки образца ПВП, импрегнированного комплексом CODAg[hfacac].

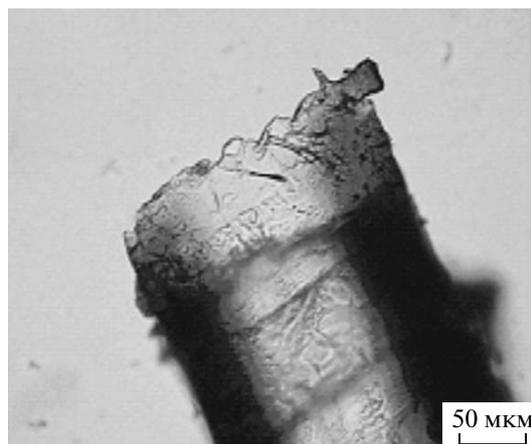


Рис. 4. Оптическая микрофотография с торцевого среза образца пленки ПВП после импрегнации CODAg[hfacac] и восстановления водородом. Стрелками указаны полости (закрытые поры) в объеме восстановленного образца, возникающие при декомпрессии реактора.

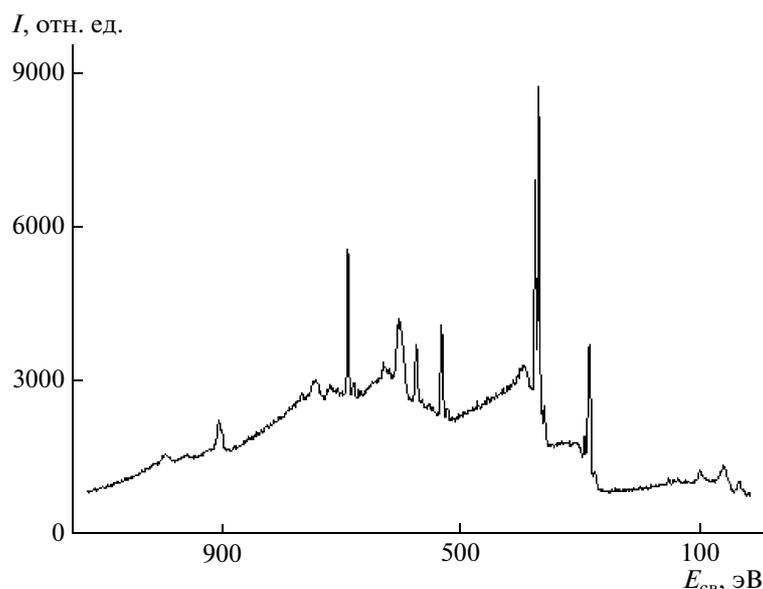


Рис. 5. Обзорный спектр комплекса CODAg[hfacac] (в виде порошка).

Экспериментальные кривые рассеяния были использованы для вычисления с помощью программы GNOM объемных функций распределения по размерам $D_V(R)$.

Рассчитанные функции распределения по размерам $D_V(R)$ в этих образцах показали, что основным размером наночастиц для импрегнированного и восстановленного образцов является размер порядка $2R = 1$ нм с некоторым количеством больших частиц. Наибольшую амплитуду функции $D_V(R)$ имеет распределение по размерам металлических наночастиц, что свидетельствует об успешном восстановлении металла.

Независимый анализ полидисперсности данных образцов с помощью программы MIXTURE позволил сделать вывод, что и для импрегнированных кластеров комплексов серебра, и для восстановленного металла содержание наночастиц с размерами порядка 1 нм составляет 97–98%. Образование наночастиц с узкой полидисперсностью, вероятно, связано с удачным выбором полимерной матрицы. Можно предположить, что ионы серебра в матрице ПВП иммобилизуются за счет частичной координации атомами азота и кислорода полимера, что препятствует укрупнению частиц серебра в процессе его восстановления.

Таким образом, путем импрегнирования пленок ПВП комплексом серебра в среде сверхкритического диоксида углерода и последующего восстановления серебра до металлического удается получить наноконкомпозиты со средним размером частиц металла около 1 нм и практически монодисперсным распределением по размеру.

Валентное состояние серебра, структуру поверхностного слоя композита, а также состав про-

дуктов превращения комплекса в матрице изучали методом РФЭС. Поскольку известно, что соединения Ag часто бывают нестабильными при воздействии рентгеновского излучения, были проведены эксперименты по изменению состава поверхности образца комплекса CODAg[hfacac] (в виде порошка) от продолжительности облучения. Оказалось, что отношение сигналов элементов (C, F, O, Ag), входящих в состав комплекса, не изменяется в ходе эксперимента и соответствуют составу $C_{13}O_2F_6Ag$ (рис. 5).

На рис. 5, 6 представлены обзорные спектры поверхности пленки ПВП после импрегнации и восстановления CODAg[hfacac]. Интересно отметить тот факт, что соотношение сигналов Ag : F в исходном комплексе и в образце пленки ПВП после импрегнации и восстановления CODAg[hfacac] изменилось с 0.45 до 0.25, т.е. на поверхности полимерной пленки наблюдается избыток фтора и недостаток серебра. Можно предположить, что часть частиц серебра, оставшихся на поверхности пленки ПВП, после восстановления диффундирует в полимерную матрицу.

Для ответа на вопрос, в каком валентном состоянии находится серебро после восстановления водородом комплекса CODAg[hfacac] в пленке ПВП, был проанализирован спектр исходного комплекса с характерными для атомов серебра полосами $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$ (рис. 7, кривая 1) и комплекса в полимерной пленке после восстановления (рис. 7, кривая 2). Видно, что при восстановлении пик $3d_{5/2}$, соответствующий заряженным атомам серебра, смещается в сторону меньших значений энергий и принимает положение

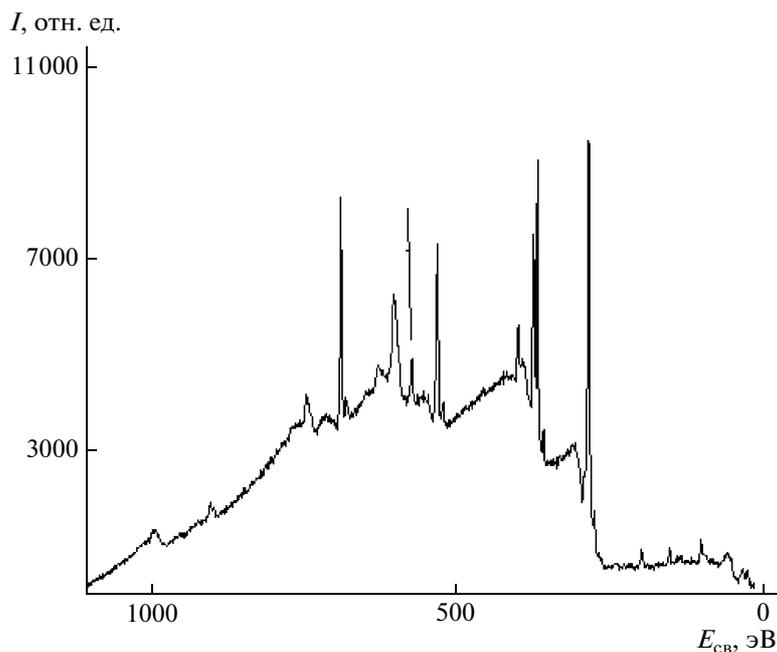


Рис. 6. Обзорный спектр металлокомпозиата на основе ПВП после восстановления CODAg[hfacac].

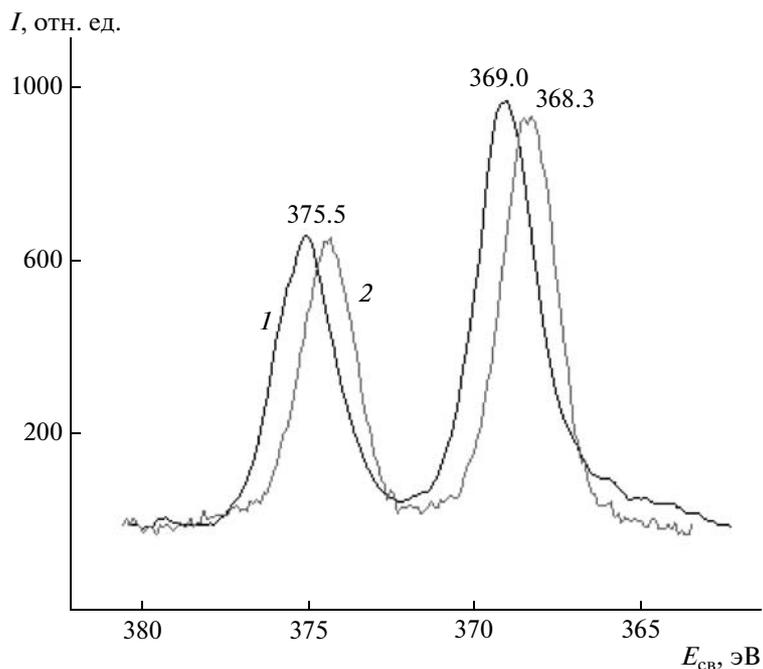


Рис. 7. Фотоэлектронные спектры Ag: 1 – спектр комплекса CODAg[hfacac] (в виде порошка); 2 – спектр композита на основе ПВП после восстановления CODAg[hfacac] водородом.

368.3 эВ, соответствующее состоянию металлического серебра Ag^0 [18].

Таким образом, в результате проведенной работы исследован синтез ПВП в сверхкритическом диоксиде углерода с инициатором ДАК и обнаружена аномальная для радикальной полимеризации зависимость величины ММ полимера

от концентрации инициатора. Преимуществом предлагаемого метода синтеза является высокая чистота продукта, так как примеси, обычно присутствующие в готовом полимере (остатки мономера, инициатора), могут быть удалены на заключительной стадии процесса или на стадии готовых пленок экстракцией CO_2 в проточном

режиме. Сам же флюид испаряется из полимера спонтанно после декомпрессии реактора.

Изучена иммобилизация наночастиц серебра на ПВП. Путем импрегнации из раствора в среде сверхкритического диоксида углерода прекурсора серебра – металлоорганического комплекса (1,5-циклооктадиен)-1,1,1,5,5,5-гексафторацетилатоната серебра и его дальнейшего восстановления водородом получены нуль-валентные атомы серебра, ассоциирующие в кластеры, размер которых определяется преимущественно размером нанопор в полимерном теле. При этом вследствие изоляции кластеров полимерной оболочкой образования крупных агрегатов не наблюдается. Частицы серебра в подавляющем большинстве имеют размер ~1 нм и узкое, практически монодисперсное, распределение по размерам, что можно рассматривать как достоинство метода.

Дополнительное преимущество предлагаемого метода – локализация наночастиц металла в закрытых, заполненных газообразным CO₂ порах, имеющих в исходной пленке. Инертная среда препятствует окислению наночастиц металла, а также чувствительных к окислению биоактивных добавок, что существенно, например, в проблеме “drug-delivery”.

Малые размеры получаемых наночастиц обеспечивают перспективу применения сверхкритического диоксида углерода – технологии для иммобилизации наночастиц таких металлов, как Ag и Cu, в полимерах для создания материалов антимикробного действия. Размерный фактор при этом является решающим, поскольку частицы величиной более 10 нм не проходят через клеточную разделительную мембрану и поэтому не обладают антимикробной бактерицидной активностью.

Предлагаемая технология синтеза ПВП и его нанометаллополимерных композитов может быть в дальнейшем усовершенствована за счет уменьшения количества стадий (например, совмещения синтеза ПВП с импрегнацией металлоорганическим комплексом).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banchero L.M., Sola D., Ferri A., Ronchetti S., Sicardi S.* // J. Supercritical Fluids. 2007. V. 42. P. 378.
2. *Johnston K., in Kirk-Ofmer* // Encyclopedia of Chemical Technology. / Ed. by M. Grayson, D. Eckroth. New York: Wiley, 1984.
3. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 431.
4. *Саид-Галиев Э.Е., Потоцкая И.В., Выгодский Я.С.* // Высокомолек. соед. 2004. Т. 46. № 12. С. 2124.
5. *Lifeng Qi, Zirong Xu, Xia Jiang, Van Li, Mingi Wang* // J. Bioorgan. Medical. Chem. Lett. 2005. V. 15. № 5. P. 1397.
6. *Yong Zheng, Ying Yi, Yipeng Qi, Yuting Wang, Weian Zhiang, Ming Du* // J. Bioorgan. Medical. Chem. Lett. 2006. V. 16. № 15. P. 4127.
7. *Villata L.S., Wolcan E., Felis M.R., Caparelli A.L.* // J. Photochem. Photobiol. A. 1998. V. 115. P. 185.
8. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лушчикин Г.В.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242.
9. *Carson T., Jeremy L., Desimone J.M.* // J. Macromolecules. 2000. V. 33. № 6. P. 1917.
10. *Вайсбергер А.Б., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э.* // Органические растворители. М.: Мир, 1958. С. 386.
11. *Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B.* // Atomic Data Nuclear Data Tables. 1979. V. 23. P. 443.
12. *Yuvaraj Haldorai, Hwang Ha Soo, Woo Min Hee., Park Eun Ju, Ganapathy Hullathy Subban, Gal Yeong-Soon, Taek Lim* // J. Supercritical Fluids. 2007. № 42. P. 359.
13. *Kendall J., Canelas D., Young J., DeSimone J.* // Chem. Rev. 1999. № 99. P. 543.
14. Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids / Ed. by G. Philipp Jessop, Walter Leitner. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, 1999. ISBN 3-527-29605-0.
15. *Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Заворотский Ю.С., Попов В.К., Зосимов В.В., Баграташвили В.Н.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 74.
16. *Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Зосимов В.В., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 50.
17. *Штыкова Э.В., Дембо К.А., Волков В.В., Саид-Галиев Э.Е., Стаханов А.И., Хохлов А.Р.* // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9–10.
18. *Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R., Lee A.Y., Blakeslee D.M.* // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web Version) 2004.

Сдано в набор 02.11.2009 г.

Подписано к печати 21.01.2010 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 22.0

Усл. кр.-отт. 4.1 тыс.

Уч.-изд. л. 22.2

Бум. л. 11.0

Тираж 182 экз.

Зак. 33

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2010, том 52, № 4, с. 547–553

ТЕРМОДИНАМИКА

УДК 541(64+49):536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРАТИРОВАННЫХ АКРИЛАМИДНОГО И ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО КОМПЛЕКСОВ НИТРАТА КОБАЛЬТА В ОБЛАСТИ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 380 К

© 2010 г. Н. Н. Смирнова*, Т. А. Быкова*, В. Н. Ларина*,
Т. Г. Кулагина*, А. Д. Помогайло**, Г. И. Джардималиева**

* Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

** Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 09.04.2009 г.

Принята в печать 09.09.2009 г.

Методом высокоточной адиабатической вакуумной калориметрии изучены температурные зависимости теплоемкости гидратированных акриламидного и полиакриламидного комплексов нитрата кобальта в области 6–(300–380) К; методом изотермической калориметрии определены их энергии сгорания. По полученным данным вычислены термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–(300–380) К, стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H^\circ$ и термодинамические параметры образования $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f G^\circ$ из простых веществ при 298.15 К мономерного и полимерного комплексов. Результаты использованы для определения энтальпии $\Delta_{pol} H^\circ$, энтропии $\Delta_{pol} S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_{pol} G^\circ$ полимеризации гидратированного акриламидного комплекса нитрата кобальта в массе для области 0–300 К.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение различных аспектов фронтальной полимеризации получило широкое развитие и успешно используется на практике [1–3]. Фронтальная полимеризация имеет ряд преимуществ по сравнению с обычной объемной полимеризацией: высокие скорости и непродолжительные времена релаксации, глубокие степени конверсии и возможность проведения процесса в чистом мономере без растворителя, низкие энергетические затраты. Пример такой реакции – фронтальная полимеризация металлосодержащих мономеров в конденсированной фазе, в частности акриламидных комплексов нитратов металлов [1]. Важным аспектом в исследовании такого типа реакций является определение их термодинамических параметров.

Ранее нами в работе [4] на основании изучения термодинамических свойств моногидрата акри-

лата кобальта и полимера на его основе рассчитаны термодинамические характеристики полимеризации моногидрата акрилата кобальта в области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. Следует подчеркнуть, что для металлосодержащих мономеров такие исследования были выполнены впервые.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости теплоемкости дигидратного акриламидного (CoAAm) и гидратированного полиакриламидного (CoPAAm) комплексов нитрата кобальта в области 6–(300–380) К, определение их энергий сгорания, выявление физических превращений указанных веществ при нагревании и охлаждении и определение их термодинамических характеристик, вычисление термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области 0–(300–380) К, стандартных энтальпий сгорания $\Delta_c H^\circ$ и термодинамических параметров образования металлосодержащих комплексов из простых веществ при 298.15 К, расчет по полученным дан-

E-mail: smirnovann@list.ru (Смирнова Наталья Николаевна).

ным энтальпии $\Delta_{pol}H^\circ$, энтропии $\Delta_{pol}S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_{pol}G^\circ$ полимеризации дигидратного акриламидного комплекса нитрата кобальта в массе для области 0–300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы

СоААм синтезировали замещением кристаллизационной воды в кристаллогидрате нитрата металла молекулами акриламида. СоРААм получали фронтальной полимеризацией образца СоААм в виде прессованной цилиндрической таблетки (диаметр таблетки $d = 0.8$ см, высота $h = 1.2$ см, плотность $\rho = 1.45 \pm 0.02$ г/см³). Запуск волны реакции осуществляли путем внесения теплового возмущения в нижний участок таблетки при погружении на 0.2 см вертикально закрепленного образца в ванну с теплоносителем (до 15 с). Состав комплекса по данным элементного анализа соответствовал расчетному. Для $Co[CH_2=CHCONH_2]_4 \cdot 2H_2O \cdot (NO_3)_2$ найдено/вычислено (мас. %) С 29.7/28.6, Н 5.0/4.8, N 16.7/17.0, Со 11.6/11.7; для СоРААм найдено/вычислено (мас. %) С 30.3/29.3, Н 5.0/4.9, N 18.4/17.0, Со 10.6/11.9. Молекулярная структура исследуемых комплексов подтверждена данными РСА, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии [5, 6]. ИК (см⁻¹): 3190 ($\nu_s NH$), 3290 ($\nu_{as} NH$), 1665 (νCO), 1580, 1590 (δNH), 1445 (δCH_2), 1280 (νCH), 1385 (νNO_3), 980 ($\delta (=CH)$, неплоские), 354 ($\nu M-O$) для СоААм и 3440 оч.ш ($\nu_{as} NH_2$), 2925 ($\nu_{as} CH_2$), 1380 оч.у (νNO_3^-), 360 ($\nu M-O$) для СоРААм. EXAFS: 2.106(5) Å (M–O), координационное число (КЧ) 5.4(4) для СоААм, 2.099(4) Å (M–O), КЧ 5.2(3) для СоРААм.

Аппаратура и методика измерений

Теплоемкость исследуемых комплексов в области 6–(300–380) К изучали в полностью автоматизированном адиабатическом вакуумном калориметре БКТ-3.0 с использованием в качестве хладагентов жидких гелия и азота. Устройство установки и методика эксперимента аналогичны описанным в работе [7]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди особой чистоты, эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в Научно-исследовательском институте метрологии им. Д.И. Менделеева. Из анализа полученных результатов следует, что погрешность определения C_p° при гелиевых температурах находится в пределах 2%; при повышении температуры до 40 К она уменьшается до 0.5% и при $T > 40$ К составляет ~0.2%.

Теплоемкость СоААм изучали в области 6–300 К, СоРААм – в области 7.6–380 К. Экспериментальные значения C_p° сглаживали с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение точек C_p° от соответствующих сглаживающих кривых $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.11% в интервале 6–40 К, 0.08% в диапазоне 40–90 К и 0.05% в области 90–380 К.

Энергии сгорания СоААм и СоРААм измеряли в усовершенствованном калориметре В-08-МА с изотермической оболочкой и статической бомбой [8], давление кислорода в бомбе 25×10^5 Па. Энергетический эквивалент калориметра $W = 14805 \pm 3$ Дж/Ом определяли сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-2 (указано удвоенное среднеквадратичное отклонение). Проверка надежности работы калориметра сжиганием эталонной янтарной кислоты показала, что энергия ее сгорания соответствует паспортному значению с погрешностью 0.017%.

Исследованные вещества сжигали в тонкостенном кварцевом тигле в смеси с расплавленным парафином, энергию сгорания которого $\Delta_c U_{par} = -46744 \pm 8$ Дж/г определяли в предварительных опытах. Применение его как вспомогательного вещества, с одной стороны, обеспечивало необходимый подъем температуры в опытах, а с другой – создавало условия для полного окисления исходных веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

Температурная зависимость теплоемкости СоААм и СоРААм приведена на рис. 1: экспериментальные точки C_p° в области 6–(300–380) К и сглаженные кривые $C_p^\circ = f(T)$. Как видно, температурная зависимость теплоемкости комплексов в области 6–300 К не имеет каких-либо особенностей и C_p° плавно увеличивается с ростом температуры. Выше 300 К у СоРААм наблюдается расстеклование. Термодинамические параметры расстеклования представлены ниже.

Вещество	ΔT_g° , К	T_g° , К	$\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$, Дж/(К моль)	S_{conf}° , Дж/(К моль)
СоРААм	300–350	339 ± 1	364.3	93

Интервал расстеклования ΔT_g° и увеличение теплоемкости $\Delta C_p^\circ(T_g^\circ)$ при T_g° (рис. 1б, отрезок ВС) найдены графически. Температуру стеклования определяли методом Алфорда и Дола [9] – по излому зависимости энтропии $S^\circ(T)$ от темпера-

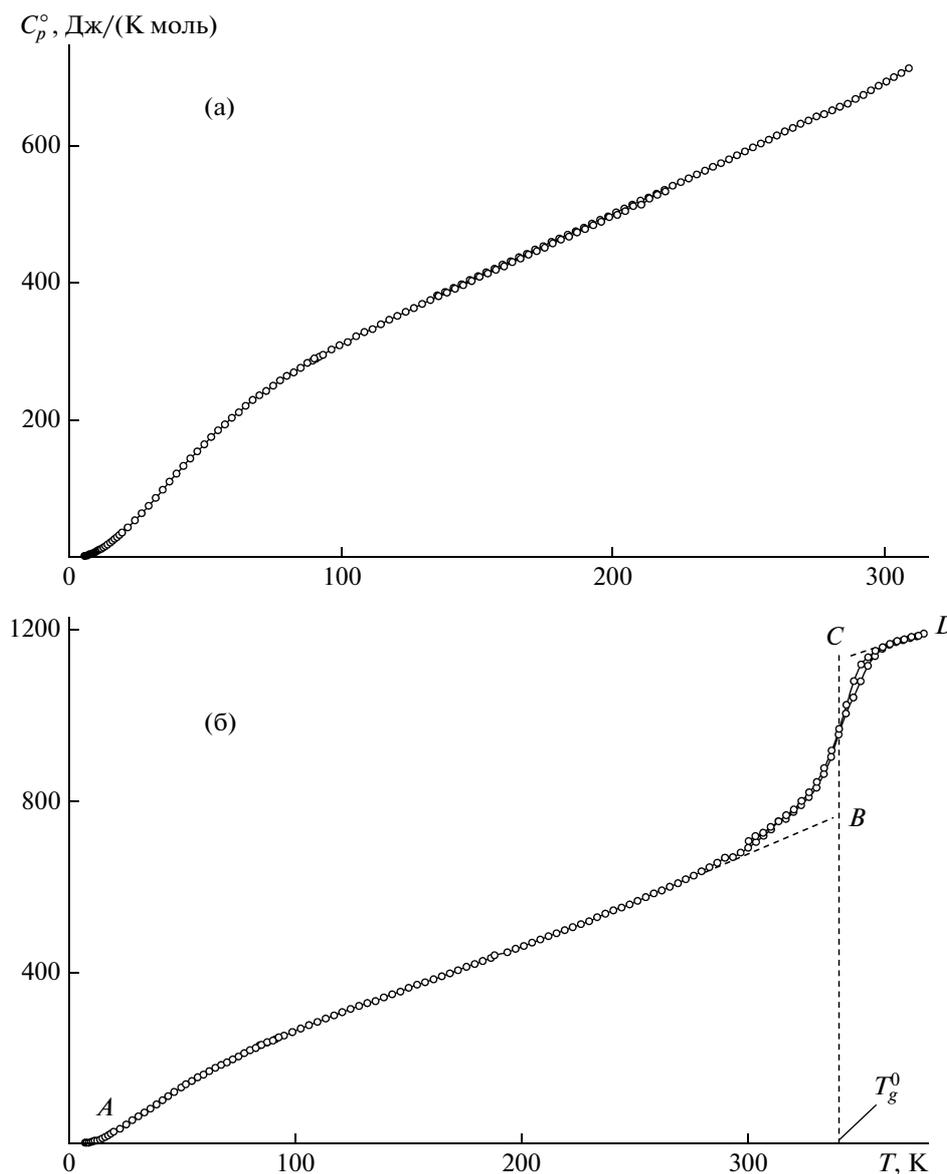


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости CoAAm (а) и CoRAAm (б): *AB* – стеклообразный, *CD* – высокоэластический.

туры. Интервал перехода соответствует разности температур начала и конца расстеклования. Конфигурационную энтропию S_{conf}° вычисляли по нашим данным, используя формулу, предложенную в работе [10].

О наличии сшивок между макромолекулами CoRAAm можно в некоторой степени судить по значениям фрактальной размерности D для него, которые рассчитываются по экспериментальным данным о теплоемкости веществ в области низких температур, где принимают $C_p^\circ \approx C_v$. Тогда, согласно мультифрактальной теории теплоемкости [11], по уравнению

$$C_v = 3D(D + 1)kN\gamma(D + 1)\xi(D + 1)(T/\theta_{max})^D \quad (1)$$

мы получили $D = 2.0$ для интервала 20–40 К и $D = 1.8$ для интервала 40–60 К. Известно [12], что для цепной структуры $D = 1$, для слоистой 2 и для пространственной 3. Таким образом, можно предположить, что структура CoRAAm слоистая, как и у полиакрилата кобальта [11]; возможно наличие некоторого количества сшивок между молекулами CoRAAm, образование которых происходит в процессе полимеризации мономера CoAAm [13], учитывая его полифункциональный характер. Нельзя также исключать и формирование пространственных структур за счет координационных связей.

Таблица 1. Термодинамические функции дигидрата акриламидного комплекса нитрата кобальта $C_{12}H_{20}O_{10}N_6Co \cdot 2H_2O$ ($M = 503.29$)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Кристаллическое состояние				
5	1.20	0.0015	0.400	0.0005
10	8.27	0.0226	3.048	0.0079
15	20.16	0.0912	8.438	0.0354
20	36.55	0.2317	16.42	0.0966
25	55.51	0.4611	26.56	0.2029
50	165.0	3.224	98.74	1.713
100	308.7	15.49	263.0	10.81
150	407.8	33.46	407.4	27.65
200	499.4	56.14	537.3	51.31
250	594.2	83.47	658.9	81.24
298.15	686.8	114.3	771.3	115.7
300	690.7	115.5	775.6	117.1

Таблица 2. Термодинамические функции гидратированного полиакриламидного комплекса нитрата кобальта $-[C_{12}H_{20}O_{10}N_6Co]-1.4H_2O$ ($M_{\text{повт. зв}} = 492.48$)

T, K	$C_p^\circ(T), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{кДж}/\text{моль}$	$S^\circ(T) - S^\circ(0), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)], \text{кДж}/\text{моль}$
Стеклообразное состояние				
5	1.27	0.0016	0.430	0.0005
10	5.99	0.0197	2.74	0.0076
15	13.45	0.0655	6.360	0.0299
20	28.72	0.1693	12.21	0.0750
25	44.79	0.3531	20.35	0.1555
50	132.6	2.558	77.98	1.341
100	263.8	12.69	213.2	8.633
150	362.8	28.41	339.3	22.49
200	459.3	48.95	456.9	42.42
250	563.3	74.46	570.3	68.11
298.15	670.5	104.1	678.7	98.18
300	674.6	105.4	682.9	99.44
339	760.6	133.4	770.5	127.8
Высокоэластическое состояние				
339	1125	133.4	770.5	127.8
380	1190	180.9	902.6	162.1

Таблица 3. Стандартная энергия сгорания и термодинамические функции образования изученных соединений ($T = 298.15 \text{ K}$, $p = 0.1 \text{ МПа}$)

Вещество	$-\Delta_c H^\circ$,	$-\Delta_f H^\circ$,	$-\Delta_f G^\circ$,	$-\Delta_f S^\circ$, Дж/(К моль)
	кДж/моль			
СоААм (к)	6612.0 ± 4.2	1778.8 ± 4.2	974.2 ± 5.4	2698.6 ± 1.2
СоРААм (с)	6318.5 ± 5.1	1901.1 ± 5.1	1110.6 ± 6.3	2651.3 ± 1.2

Термодинамические функции

Для расчета термодинамических функций СоААм и СоРААм (табл. 1 и 2) теплоемкость в интервале 0–6 К получали экстраполяцией экспериментальной зависимости $C_p^\circ = f(T)$ по формуле

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T), \quad (2)$$

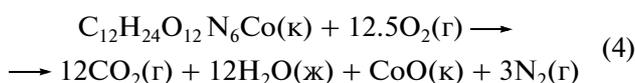
где D – функция теплоемкости Дебая, а n и θ_D – специально подобранные параметры. С параметрами $n = 6$, $\theta_D = 74.01 \text{ K}$ для СоААм и $n = 2$, $\theta_D = 49.93 \text{ K}$ для СоРААм уравнение (2) описывает экспериментальные значения C_p° в интервале температур 6–15 К с погрешностью $\pm 0.5\%$ (СоААм) и $\pm 1.7\%$ (СоРААм). При расчете функций принимали, что в интервале 0–6 К уравнение (2) воспроизводит значения C_p° с той же погрешностью. Энтальпия $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропия $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ вычислены интегрированием зависимостей C_p° от T и $\ln T$ соответственно, а функция Гиббса – по значениям энтальпии и энтропии по формуле

$$[G^\circ(T) - H^\circ(0)] = [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - T[S^\circ(T) - S^\circ(0)] \quad (3)$$

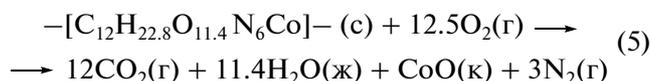
Энтальпии сгорания и термодинамические параметры образования

Для СоААм и СоРААм было проведено по пять опытов по измерению энергии сгорания. Масса образцов составляла 0.1906–0.2066 г для СоААм и 0.1835–0.1988 г для СоРААм; количество энергии, выделявшейся в опытах при сжигании, 35421–35607 Дж для СоААм и 35159–35760 Дж для СоРААм. После каждого опыта выполняли анализ газообразных продуктов сгорания на содержание CO_2 и CO . Погрешность определения CO_2 составляет 0.04 мас. %, CO не обнаружен ни в одном из опытов. Согласно данным работ [8, 14], при сгорании $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{Co}$, моногидрата акрилата кобальта и полимера на его основе твердые продукты сгорания содержат 56% CoO , 6% Co_3O_4 ,

$\text{Co}_2\text{O}_3 < 2\%$, смесь Co_3C и Co_2C 11%, 16% Co (данные рентгенофазового анализа, погрешность $\pm 10\%$). Полагали, что и в нашем случае состав твердых продуктов сгорания изученных комплексов аналогичен найденному в указанных выше работах. Поскольку в продуктах сгорания имеется незначительное количество неокислившегося кобальта, были введены соответствующие энергетические поправки на неполное окисление металла. При вычислении $\Delta_c U$ вносили обычные термохимические поправки: на сгорание хлопчатобумажной нити, используемой для поджигания навески вещества, сгорание применявшегося парафина, образование раствора HNO_3 . Полагали, что сгорание было полным и соответствовало уравнениям



для СоААм и



для СоРААм.

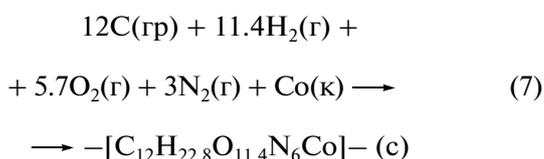
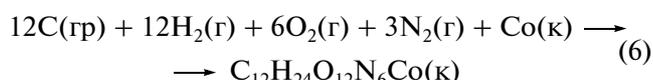
В круглых скобках указано физическое состояние вещества: к – кристаллическое, с – стеклообразное, г – газообразное, ж – жидкое.

Средние энергии сгорания в условиях калориметрических опытов найдены равными $-6621.6 \pm 4.1 \text{ кДж/моль}$ для СоААм и $-6329.1 \pm 5.1 \text{ кДж/моль}$ для СоРААм. При расчете энергии сгорания при стандартном давлении $\Delta_c U^\circ$ вводили поправку Уошборна [14]. В результате получили $\Delta_c U^\circ = -6618.2 \pm 4.1$ и $-6324.5 \pm 5.1 \text{ кДж/моль}$ для СоААм и СоРААм соответственно. Приведены удвоенные среднеквадратичные отклонения от средних величин. По данным о стандартных энергиях сгорания вычислили стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ$ комплексов, а исходя из них и данных табл. 1 и 2 рассчитали стандартные энтальпии $\Delta_f H^\circ$, энтропии $\Delta_f S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_f G^\circ$ их образования из простых веществ при 298.15 К (табл. 3). Полученные значения термодинамических функций образования, приведен-

Таблица 4. Термодинамические характеристики реакции получения гидратированного полиакриламидного комплекса нитрата кобальта (CoРАAm) из дигидрата акриламидного комплекса нитрата кобальта (CoАAm) в массе ($p = 0.1$ МПа)

T, K	Физические состояния реагентов			$-\Delta_{pol}H^\circ,$ кДж/моль	$-\Delta_{pol}S^\circ,$ Дж/(К моль)	$-\Delta_{pol}G^\circ,$ кДж/моль
	CoАAm	CoРАAm	H ₂ O			
0	к	с	к	292	0	292
100	к	с	к	294	40	290
200	к	с	к	297	62	285
298.15	к	с	ж	294	51	279
300	к	с	ж	294	50	279

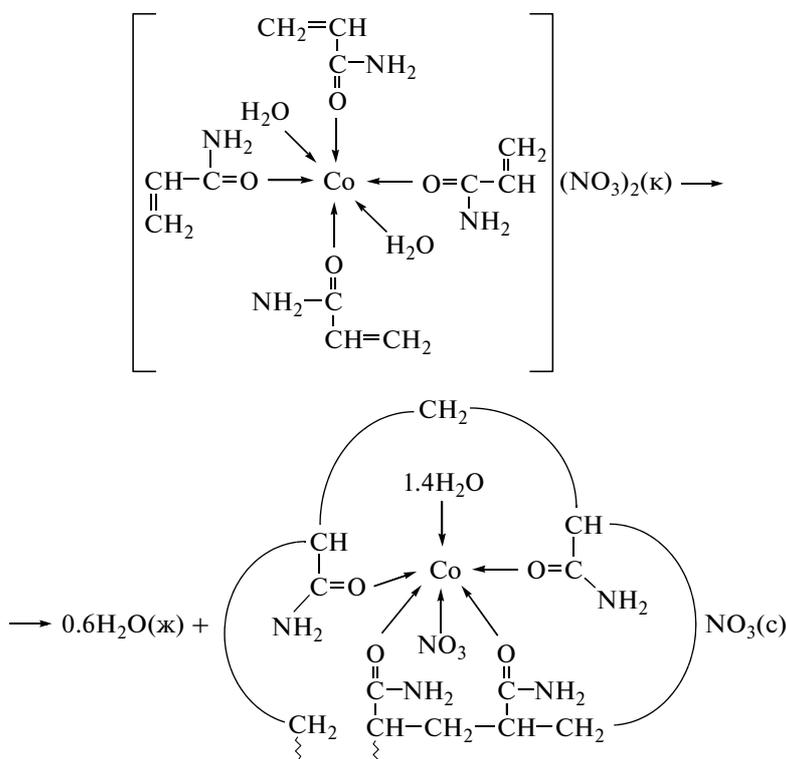
ных в табл. 3, соответствуют следующим процессам:



Необходимые для расчета термодинамические данные взяты из работы [15]. Методики изложенных расчетов подробно описаны, например, в работах [14, 16].

Термодинамические характеристики получения CoРАAm

В работе [1] было показано, что полимеризация дигидратного акриламидного комплекса идет с выделением воды соответственно реакции, представленной ниже.



В табл. 4 приведены значения энтальпии $\Delta_{pol}H^\circ$, энтропии $\Delta_{pol}S^\circ$ и функции Гиббса $\Delta_{pol}G^\circ$ полимеризации CoАAm в массе для области 0–300 К. Методика расчетов описана в работах

[16, 17]. Как видно из табл. 4, энтальпия, энтропия и функция Гиббса полимеризации отрицательны. Из анализа полученных результатов ($\Delta_{pol}G^\circ < 0$) следует, что равновесие процесса по-

лимеризации полностью сдвинуто в сторону образования СоРААт во всей исследованной области температур, и, как следствие, образующийся полимерный комплекс термодинамически стабилен по отношению к мономеру при данных условиях (p , T , физические состояния реагентов) [17, 18].

Как показывают данные табл. 4, рассматриваемая реакция сопровождается большим тепловыделением, что предполагает разогрев реакционной системы, что и наблюдается при ее проведении.

Как видно из схемы рассматриваемой реакции, в процессе получения СоРААт происходит раскрытие четырех двойных связей и соответственно образование восьми ординарных связей в расчете на одно мономерное звено, кроме того, выделяется 0.6 моля воды. Также в процессе полимеризации изменяется координационное взаимодействие между группами в мономерном и полимерном комплексах.

Представлялось интересным оценить значение энтальпии процесса раскрытия одной двойной связи в СоААт, что можно сделать, используя энтальпию процесса полимеризации и энтальпию образования воды [15]. Исходя из этого, получили значение -31 кДж/моль. Для сравнения, значение энтальпии полимеризации виниловых мономеров, согласно работе [18], составляет около -84 кДж/моль. Формально последняя величина получается как разница между энергиями раскрытия двойной связи $C=C$ и образования двух ординарных связей $C-C$. На это значение энтальпии полимеризации в значительной степени влияет различие в энергии стабилизации двойной связи в мономере. Так, например, в случае полимеризации в массе стирола (ж) энтальпия полимеризации -67 кДж/моль, а α -метилстирола (ж) составляет -29 кДж/моль [18], акриламида (в растворе гексана) -57.7 кДж/моль [19]. Значение $\Delta_{pol}H^\circ$ также зависит от физических состояний реагентов. Вероятно, разница между оцененным нами значением энтальпии полимеризации (-31 кДж/моль) и значением -84 кДж/моль [18] также в основном обусловлена фазовым состоянием СоААт (в нашей работе изучен кристаллический образец), энергией стабилизации двойной связи в мономере и различным влиянием вклада координационного окружения в СоААт и СоРААт. Вероятно, существенна роль и структурного фактора: как было показано [1], молекулы СоААт оптимальны для образования химических связей между ними, а рост цепей происходит

в плоскости своеобразных “заготовок” — стопок, которыми являются плотно упакованные параллельно друг другу молекулы металломономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 437.
2. Dzhardimalieva G.I., Potogailo A.D., Volpert V.A. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2002. V. 12. № 1–2. P. 1.
3. Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Помогайло А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 16.
4. Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Ларина В.Н., Цветкова Л.Я., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 921.
5. Савостьянов В.С., Пономарев В.И., Помогайло А.Д., Селенова Б.С., Ивлева И.Н., Стариков А.Г., Атовмян Л.О. / Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 762.
6. Евстратова С.И., Шилов Г.В., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е., Алдошин С.М. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 778.
7. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
8. Тельной В.И., Кирьянов К.В., Ермолаев В.И., Рабинович И.Б. / Тр. по химии и хим. технологии. Горький: Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1975. Вып. 4. С. 3.
9. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 18. P. 4774.
10. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
11. Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
12. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
13. Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 7. С. 1531.
14. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. // Термохимия. М.: МГУ, 1966. Т. 2. С. 54.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1972. Вып. 1–6.
16. Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н. Химическая термодинамика полиалканов и полиалкенов. Н. Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1999.
17. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1977. V. 297. P. 143.
18. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
19. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.

УДК 541.64:539.199

ЭНЕРГЕТИКА СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ Cu(II) ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА С N-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ В РАЗЛИЧНЫХ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЯХ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

© 2010 г. Т. В. Бурова*, Н. В. Гринберг*, В. И. Лозинский*, С. П. Моисеева**,
Г. В. Котельников**, В. Я. Гринберг*, А. Р. Хохлов***

*Учреждение Российской академии наук

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Учреждение Российской академии наук

Институт биологического приборостроения РАН

142290 Пущино Московской обл., ул. Институтская, 7

***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 14.04.2009 г.

Принята в печать 09.09.2009 г.

Случайный и белковоподобный сополимеры N-винилкапролактама с N-винилимидазолом синтезированы методом свободнорадикальной полимеризации в водном растворе. Им свойственно различное термическое поведение в водной среде при pH 7.2. При 45°C раствор случайного сополимера претерпевает фазовое расслоение, в то время как для белковоподобного сополимера наблюдается переход из развинутой в компактную конформацию без расслоения системы. Методом изотермической титровальной калориметрии исследовано связывание ионов Cu(II) белковоподобным и случайным сополимерами N-винилкапролактама с N-винилимидазолом при 25 и 45°C, отвечающих различным конформационным состояниям макромолекул. Определены значения стандартной энтальпии и константы связывания. Значения энтальпии связывания для обоих типов сополимеров отрицательны и близки по величине. При изменении температуры от 25 до 45°C константа связывания ионов меди белковоподобным сополимером возрастает более чем на три порядка, в то время как константа связывания случайного сополимера не претерпевает значимых изменений. Таким образом, при переходе белковоподобного сополимера из клубковой в компактную конформацию существенно облегчается образование имидазольного квазирецептора, имеющего определенную пространственную конфигурацию с высоким сродством к функциональному лиганду. Этот эффект обусловлен выигрышем в энтропии не менее 50 Дж/моль град.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений развития современной биотехнологии является создание синтетических полимерных аналогов ферментов. Ферменты (природные катализаторы

белкового происхождения) отличаются высокой эффективностью и селективностью действия [1, 2], однако их промышленное использование сопряжено с высокой стоимостью, сырьевыми ограничениями и проблемами необратимой инактивации. Большинство этих сложностей можно устранить при использовании синтетических высокомолекулярных катализаторов.

Дизайн синтетических полимерных аналогов ферментов опирается на биомиметический принцип [3, 4], в основе которого лежит копирование ключевых особенностей структурной организации глобулярных белков, значимых для их каталитического поведения. Необходимые предпосылки функционирования природных ферментов заключаются в следующем. Во-первых, каталити-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-08-01237_a) и Программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений” (проект “Синтез, свойства и каталитическая активность сополимеров, макромолекулы которых обладают белковоподобной конформацией в водной среде (синтетические ферменты)”).

чески активной конформацией белков является компактная (глобулярная) конформация в отличие от свойственной синтетическим полимерам клубковой конформации, подверженной глобальным флуктуациям. Во-вторых, белковые молекулы растворимы в воде, несмотря на большое содержание в них гидрофобных звеньев. Растворимость белковой глобулы достигается за счет уникального сворачивания полипептидной цепи, при котором гидрофобные звенья расположены внутри глобулы, а гидрофильные звенья образуют внешнюю оболочку, препятствующую агрегации глобул. В-третьих, катализ осуществляется в активном центре фермента, образованном несколькими мономерными звеньями в определенной пространственной конфигурации. Важно, что активный центр располагается вблизи поверхности глобулы, а его конформация стабилизируется плотной упаковкой гидрофобного интерьера молекулы белка.

Следовательно, задача получения полимерного аналога фермента состоит в синтезе сополимера такой первичной структуры, которая при определенных условиях обеспечивает сворачивание цепи в стабильную глобулу, растворимую в водной среде. Каталитические функциональные группы должны располагаться на поверхности глобулы, а их взаимное расположение должно отвечать геометрии активного центра фермента.

Согласно теоретическим оценкам, гибкая полимерная цепь, состоящая из звеньев двух типов, гидрофобных (**H**) и гидрофильных (**P**), может обратимо сворачиваться в растворимую глобулу [5] или образовывать компактные мицеллы [6]. Для этого необходимо, чтобы звенья были распределены вдоль цепи не случайно, а в виде чередующихся определенных достаточно протяженных последовательностей (блоков) звеньев одного типа [3, 7–9]. Такие сополимеры получили название “белковоподобных” [7]. Белковоподобные сополимеры способны претерпевать обратимый конформационный переход типа клубок–глобула без потери растворимости и, следовательно, могут функционировать циклично. Глобулярная упаковка необходима для подавления глобальных флуктуаций полимерной цепи [10].

Результаты практической реализации концепции белковоподобных сополимеров в настоящее время далеки от теоретических предсказаний. Основная трудность состоит в получении неслучайных последовательностей **H**- и **P**-сомономеров в процессе синтеза сополимера [11]. Один из возможных вариантов синтеза заключается в том, что блочные последовательности могут образовываться в условиях сегрегации **H**- и **P**-сомономеров [9]. В частности, для термочувствительного сополимера такие условия создаются при температурах выше НКТР соответствующего **H**-гомополимера [12]. Впервые данный подход был ис-

пользован при синтезе термочувствительных сополимеров **N**-винилкапролактама (**ВКЛ**) с **N**-винилимидазолом (**ВИ**) [13]. Фракции сополимеров, полученных при температурах ниже (25°C) и выше (65°C) НКТР поли-**N**-винилкапролактама, различались по растворимости, конформационному поведению и каталитической активности в реакции гидролиза эфирного субстрата [14, 15].

Как известно, механизм катализа ферментами включает в качестве первичного акта специфическое связывание функционального лиганда (субстрата, кофактора, ингибитора и т.п.) активным центром фермента. Эффективность связывания (сродство) определяется локальной пространственной структурой активного центра, образуемой в результате сближения и ориентации функциональных групп фермента в конформации глобулы. В частности, известно, что пространственный ансамбль из четырех имидазольных групп специфически связывает ионы Cu(II) [16]. Такое связывание объясняет важную роль ионов меди в активации каталитических центров ряда белков, в которых центрами связывания являются имидазольные группы гистидина [17, 18]. Следовательно, изучение связывания ионов Cu(II) сополимерами **ВКЛ**–**ВИ** может дать информацию о способности указанных макромолекул в той или иной конформации к формированию активного центра.

Сравнение каталитического поведения случайных и белковоподобных сополимеров требует проведения экспериментов при разных температурах, отвечающих различным конформационным состояниям макромолекул. При этом возникает задача проведения экспериментов не только в растворе, но и в условиях фазового расслоения раствора сополимера. Традиционные спектрофотометрические методики не позволяют проводить измерения в системах с высокой мутностью. Для таких систем целесообразно использовать метод изотермической титровальной калориметрии [19].

В настоящей работе мы приводим результаты исследования методом изотермической титровальной калориметрии связывания ионов Cu(II) с двумя фракциями сополимера **ВКЛ**–**ВИ** близкого химического состава, но с различным распределением сомономеров в цепи. Измерения выполнены с помощью нового титровального трек-калориметра с капиллярными измерительными камерами [20–24]. В трек-калориметре аликвота титранта равномерно распределяется по длине калориметрической камеры в виде следа (трека), оставляемого дозирующей иглой при ее перемещении вдоль оси образца. Конструкция трек-калориметра обеспечивает полное смешение реагентов, в том числе с разной плотностью, выделение с высокой точностью измерительного объема, регистрацию без предварительного тер-

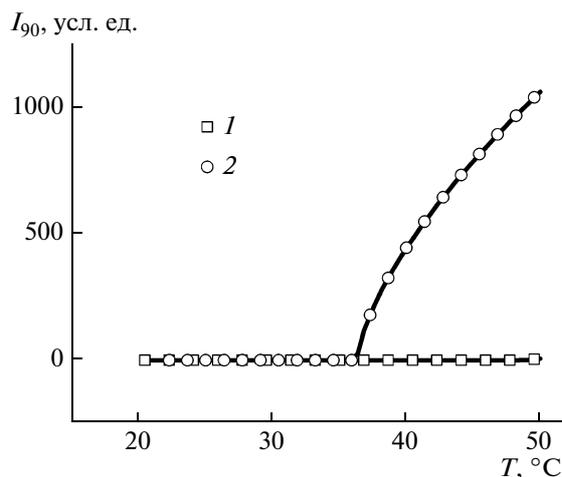


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивности светорассеяния растворов белковоподобного (1) и случайного (2) сополимеров ВКЛ–ВИ. Концентрация сополимера 0.25 мг/мл.

мостатирования титранта, а также возможность работы на фоне высоких паразитных эффектов (например, эффектов разбавления титранта). Проведенные нами калориметрические исследования показали, что более высоким сродством к ионам Cu(II) обладает белковоподобный сополимер в глобулярной конформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сульфат меди и буферные соли отечественного производства квалификации х.ч. 18-Краун-эфир-6 ($\geq 99\%$) фирмы “Fluka” и хлористый барий фирмы “Aldrich” применяли для калибровки титровального калориметра.

Сополимер ВКЛ–ВИ синтезировали при 65°C по методике, описанной ранее [13].

Растворы для калориметрических измерений получали растворением сухой навески веществ в буфере, концентрацию их растворов рассчитывали по весу. В качестве буферного раствора использовали 100 мМ Трис-НСl, pH 7.2.

Эксперименты по связыванию проводили с помощью изотермического титровального капиллярного дифференциального трек-калориметра (Институт биологического приборостроения РАН, Пушкино) [20, 24]. Калибровку шкалы тепловой мощности калориметра осуществляли по стандартной реакции хлористого бария с краун-эфиром в воде. Получили следующие значения параметров реакции: константа равновесия $K = (5.3 \pm 0.2) \times 10^3$ л/моль, стандартная энтальпия $\Delta H^0 = -31.5 \pm 0.3$ кДж/моль, стехиометрический коэффициент $n = 1.000 \pm 0.006$. Они близки к значениям параметров этой реакции, приведен-

ным в литературе [25]: $K = (5.9 \pm 0.2) \times 10^3$ л/моль, $\Delta H^0 = -31.4 \pm 0.2$ кДж/моль, $n = 1$.

Измерения связывания ионов Cu(II) сополимерами ВКЛ–ВИ выполняли в дифференциальном режиме: рабочую камеру калориметра заполняли раствором или суспензией сополимера, а камеру сравнения – буфером. Концентрацию титранта в дозирующих шприцах варьировали от 0.003 до 0.032 моль/л; температура 25 и 45°C. Первичную обработку данных титровального калориметра проводили с помощью программы ИТС (Институт элементоорганических соединений РАН).

Температурные зависимости парциальной теплоемкости сополимеров в водном растворе получали с помощью дифференциального адиабатического сканирующего микрокалориметра ДАСМ-4 (Научно-производственное объединение “Биоприбор”, Пушкино) в интервале 10–110°C при избыточном давлении 2.5 атм и скорости сканирования 1 град/мин. Сбор данных и их обработку осуществляли с использованием программы “НАИРТА-2” (Институт элементоорганических соединений РАН). Избыточную теплоемкость находили вычитанием базовой линии перехода из парциальной теплоемкости. При этом базовую линию перехода определяли сплайн-интерполяцией участков термограммы до и после перехода.

Зависимости светорассеяния растворов сополимеров от температуры получали на спектроколориметре “Spekol” (“Carl Zeiss”, Jena) на длине волны 546 нм при нагревании с постоянной скоростью 1 град/мин в интервале 20–60°C. Концентрация сополимеров в растворе 0.25 мг/мл.

Статистическую обработку и аппроксимацию экспериментальных данных осуществляли с помощью программы MATHCAD 14.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия синтеза сополимера ВКЛ–ВИ (65°C) отвечают фазовому расслоению раствора гомополимера N-винилкапролактама [26, 27]. Были выделены *s*- и *p*-фракции сополимера, различающиеся растворимостью при температурах выше НКТР поли-N-винилкапролактама: *s*-фракция растворима, а *p*-фракция нерастворима. При комнатной температуре обе фракции растворимы. Согласно данным ПМР, фракции имеют близкий химический состав (таблица). По данным светорассеяния (рис. 1), температура фазового расслоения водного раствора *p*-фракции 36°C. *s*-Фракция не осаждается из раствора в исследованном интервале температур (до 50°C). На рис. 2 приведены термограммы *p*- и *s*-фракций сополимера ВКЛ–ВИ в условиях, аналогичных тем, что были использованы при измерениях све-

Термодинамические параметры связывания катионов Cu(II) термочувствительными сополимерами ВКЛ–ВИ по данным изотермической титровальной калориметрии при 25°C (числитель) и 45°C (знаменатель)

Сополимер	Состав сополимера ВКЛ : ВИ, мол. %	Конформация	K_b^* , л/моль	$\Delta_b G^*$, кДж/моль	$\Delta_b H^*$, кДж/моль	$\Delta_b S^*$, Дж/моль град
Белковоподобный (<i>s</i> -фракция)	73 : 27	Клубок Глобула	$(4.8 \pm 1.2) \times 10^3$ $>10^6$	-21.0 ± 0.6 <-40	-8.6 ± 0.5 -7.2 ± 0.6	42 ± 3 >92
Случайный (<i>p</i> -фракция)	74 : 26	Клубок	$(1.8 \pm 1.0) \times 10^3$	-18.6 ± 1.4	-8.0 ± 1.9	35 ± 11
		Агрегированные клубки	$(2.7 \pm 0.7) \times 10^3$	-20.9 ± 0.7	-10.1 ± 0.8	34 ± 5

* Доверительные интервалы параметров соответствуют стандартному отклонению.

торассеяния. На каждой из них имеется пик теплоты поглощения. В случае *p*-фракции этот пик соответствует фазовому расслоению раствора. Поскольку *s*-фракция не осаждается из раствора при нагревании, пик на ее термограмме можно отнести к конформационному переходу из клубкового в свернутое компактное состояние типа полимерной глобулы. Таким образом, *p*- и *s*-фракции сополимера ВКЛ–ВИ различаются по своему термическому поведению: при низких температурах обе фракции растворимы в водной среде и имеют развернутую конформацию типа статистического клубка, при температуре выше 36°C *p*-фракция ассоциирует с образованием концентрированной полимерной фазы, а *s*-фракция претерпевает переход типа клубок–глобула [15].

Согласно теории [3, 6], растворимость компактных структур Н-Р-сополимеров типа гидрофобное ядро–гидрофильная оболочка обусловлена блочным характером первичной структуры цепи. Как уже отмечалось, такие сополимеры относят к “белковоподобным”. Цепи со случайным распределением Н- и Р-сономеров не способны давать стабильные компактные структуры в растворе, поэтому они осаждаются из раствора. Соответственно можно предположить, что *p*-фракция сополимера ВКЛ–ВИ имеет статистическое распределение сономеров вдоль цепи (далее в тексте для *p*-фракции будет использован термин “случайный сополимер”), а *s*-фракция сополимера должна иметь блочную первичную структуру (далее в тексте – “белковоподобный сополимер”).

Мы провели исследование связывания функционально значимого лиганда случайным и белковоподобным сополимерами ВКЛ–ВИ в различных конформационных состояниях, отвечающих температуре 25 и 45°C. В рабочую камеру трек-калориметра помещали раствор или суспензию сополимера, в камеру сравнения – буферный раствор, а в оба титровальных шприца – раствор лиганда (CuSO₄) в буфере, что позволяло компенсировать тепловой эффект разбавления лиганда

непосредственно в процессе измерения. Эксперименты осложнялись ограниченной растворимостью CuSO₄ в нейтральной и слабощелочной области рН. Поэтому для титрования использовали разбавленные растворы лиганда. Тепловые эффекты взаимодействия Cu(II) с сополимерами были предельно малы. Увеличить измеряемый сигнал можно было за счет увеличения объема инъекции лиганда. В пределе это означало выполнение одной инъекции достаточно большого объема (10 мкл). Соотношение концентраций лиганда и сополимера изменяли путем варьирования концентрации лиганда в дозирующих шприцах, поддерживая концентрацию сополимера в камере постоянной и равной 1.0 мг/мл.

На рис. 3 приведены примеры временной развертки выходного сигнала калориметра после дозирования 10 мкл раствора CuSO₄ с концентрацией 0.019 моль/л в калориметрическую камеру, заполненную раствором случайного или белковоподобного сополимеров при 25°C. Видно, что тепловой эффект взаимодействия лиганда с

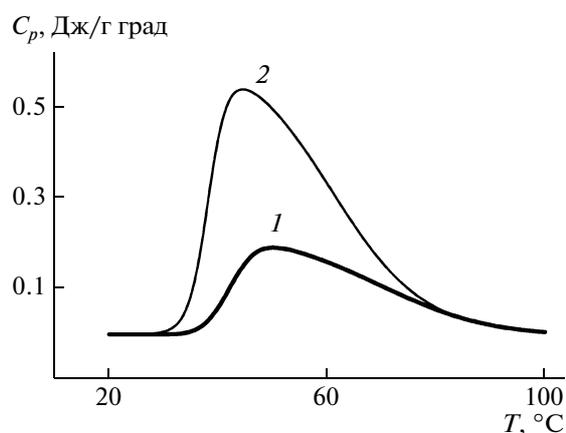


Рис. 2. Температурные зависимости избыточной теплоемкости белковоподобного (1) и случайного (2) сополимеров ВКЛ–ВИ в водном растворе. Концентрация сополимера 2.5 мг/мл.

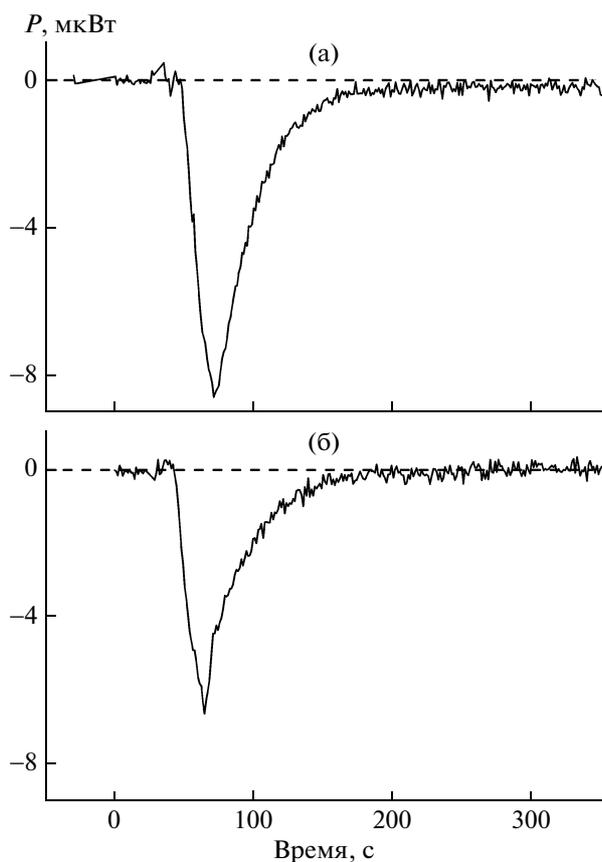


Рис. 3. Термограммы связывания катионов Cu(II) белковоподобным (а) и случайным (б) сополимерами ВКЛ–ВИ при 25°C . Концентрация сополимера в калориметрической камере 1 мг/мл , концентрация раствора CuSO_4 в дозирующем шприце 0.019 моль/л , объем инъекции 10 мкл .

белковоподобным сополимером (рис. 3а) превосходит эффект, наблюдаемый для случайного сополимера (рис. 3б). Аналогичные данные были получены для обоих типов сополимеров при различных концентрациях титранта. Термограммы были проинтегрированы и преобразованы в экспериментальную энтальпию связывания на моль имидазольного сайта в сополимере (ΔH , кДж/моль). Заметим, что, согласно литературным данным, один катион меди связывается с четырьмя имидазольными группами [16, 17], поэтому концентрация центров связывания сополимера принималась равной $1/4$ мольной концентрации имидазольных звеньев в сополимере.

На рис. 4 показаны изотермы связывания катионов меди случайным и белковоподобным сополимерами ВКЛ–ВИ при 25 и 45°C . Изотермы связывания представлены в виде зависимостей экспериментальной энтальпии связывания от отношения числа молей лиганда на моль имидазольного сайта в калориметрической камере. Во всех случаях реакция является экзотермиче-

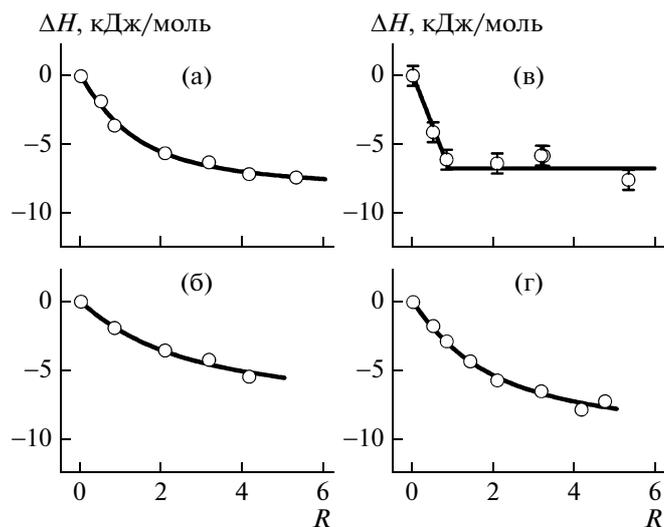


Рис. 4. Изотермы связывания катионов Cu(II) белковоподобным (а, в) и случайным (б, г) сополимерами ВКЛ–ВИ при 25 (а, б) и 45°C (в, г). R – мольное отношение лиганда и сополимера в расчете на моль имидазольных центров связывания. Сплошными линиями показан результат аппроксимации изотерм связывания по уравнению (1) (а, б, г) и соотношению (2) (в). Точка излома кривой на рис. 4в соответствует $R = 0.9 \pm 0.2$ (теоретическое значение $R = 1$).

ской. Полученные изотермы связывания были аппроксимированы по модели связывания малого лиганда на идентичных независимых центрах [28]:

$$\Delta H = \frac{\Delta_b H}{2r} [1 + r(R + 1) - [1 + 2r(R + 1) + r^2(R - 1)^2]^{0.5}], \quad (1)$$

где $\Delta_b H$ – стандартная энтальпия связывания (Дж/моль); R – отношение мольных концентраций лиганда и сайта; $r = cK_b$, где c и K_b – концентрация сайтов и константа связывания соответственно. Важно отметить, что при $r > 1000$ это уравнение сводится к кусочно-линейной функции, не зависящей от r :

$$\Delta H = \begin{cases} \Delta_b H \times R & \text{при } R \leq 1 \\ \Delta_b H & \text{при } R > 1 \end{cases} \quad (2)$$

При заданной концентрации сайтов $c \sim 10^{-3}$ моль/л переход от уравнения (1) к соотношению (2) осуществляется при константе связывания $K_b > 10^6$ л/моль. Следовательно, выполнение соотношения (2) позволяет приблизительно определить только нижний предел величины константы связывания.

Было установлено, что изотермы связывания случайного сополимера при обеих температурах и изотерма связывания белковоподобного сополимера при 25°C описываются уравнением (1), а

изотерма белковоподобного сополимера при 45°C — соотношением (2). В первых трех случаях удалось определить наиболее вероятные значения стандартной энтальпии и константы связывания, а в последнем случае — наиболее вероятное значение энтальпии и нижнюю границу значений константы связывания. На рис. 4 теоретические кривые наилучшего приближения изображены сплошными линиями. Полученные экспериментальные значения константы и стандартной энтальпии связывания позволяют вычислить дополнительно значения стандартной свободной энергии и стандартной энтропии связывания по известным термодинамическим соотношениям [29]. Полная сводка полученных термодинамических параметров связывания приведена в таблице.

В первую очередь отметим, что фазовое расслоение раствора случайного сополимера не приводит к существенным изменениям термодинамических параметров связывания. Средние значения энтальпии, свободной энергии и энтропии связывания, полученные усреднением данных для обоих сополимеров, кроме белковоподобного в свернутой конформации, таковы: $\Delta_b H = -8.5 \pm \pm 1.2$ кДж/моль; $\Delta_b G = -20.4 \pm 1.6$ кДж/моль и $\Delta_b S = 37 \pm 5$ Дж/моль град. Полученный разброс средних значений примерно находится в пределах погрешностей экспериментального определения термодинамических параметров связывания. Переход белковоподобного сополимера в компактную (свернутую) конформацию сопровождается увеличением константы связывания не менее чем на три порядка. При этом стандартная энтальпия связывания остается практически неизменной. Заметим, что значения энтальпии связывания катионов меди сополимерами ВКЛ—ВИ относительно малы по сравнению с величинами указанного параметра для имидазольных групп гистидина в белках и пептидах [17]. Независимость энтальпии связывания от конформационного состояния сополимера означает, что возрастание сродства сополимера к данному лиганду в результате конформационного перехода вызвано определенными энтропийными факторами. Действительно, стандартная энтропия связывания компактной конформационной формы сополимера более чем в 2.5 раза выше стандартной энтропии связывания развернутой формы. В чем причина такого значительного различия в энтропии связывания клубка и глобулы? Можно представить, что энтропия связывания включает в себя три вклада: энтропию формирования центра связывания из четырех имидазольных остатков, энтропию локализации связанного лиганда и энтропию дегидратации комплекса центр связывания—лиганд. Первый и второй вклады отрицательные, а третий — положительный. Этот вклад является доминирующим, поскольку в целом

стандартная энтропия положительна. Энтропия локализации и энтропия дегидратации определяются общими факторами, не зависящими от структуры полимера. Вместе с тем энтропия формирования центра связывания из четырех имидазольных звеньев должна существенно зависеть от пространственного распределения таких звеньев в пределах макромолекулы. Очевидно, что концентрирование имидазольных звеньев в опущке глобулы значительно повышает вероятность достаточно близкого расположения четырех имидазольных звеньев, необходимого для образования центра связывания. Отсюда следует, что разность стандартных энтропий связывания ионов меди белковоподобным сополимером в состояниях глобулы и клубка дает оценку выигрыша в энтропии образования центра связывания в результате перехода сополимера в компактную конформацию; выигрыш составляет более чем 50 Дж/моль град.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные демонстрируют возрастание сродства белковоподобного сополимера ВКЛ—ВИ к лиганду в результате конформационного перехода цепи в компактную (по всей вероятности, глобулярную) структуру. Это означает появление в блочном амфифильном сополимере дополнительной функциональности, индуцированной изменением конформации цепи. Ранее было показано увеличение гидролитической активности этого сополимера по отношению к эфирному субстрату при температуре выше температуры конформационного перехода сополимера [14]. Совокупность полученных результатов является экспериментальным подтверждением теоретических представлений о белковоподобных амфифильных сополимерах [5, 9, 30–32] и принципов биомиметического дизайна функциональных макромолекул [3, 4, 10, 33, 34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehninger A.L.* Principles of Biochemistry. New York: Worth Publ., 1982.
2. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б.* Физика белка. М.: Книжный дом “Университет”, 2002.
3. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2004. V. 8. № 1. P. 3.
4. *Breslow R.* // J. Biol. Chem. 2009. V. 284. № 3. P. 1337.
5. *Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 195. P. 1.
6. *Semenov A.N.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 1. P. 226.
7. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A (Amsterdam). 1998. V. 249. P. 253.
8. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 3456.

9. *Khokhlov A.R., Berezkin A.V., Khalatur P.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 21. P. 5339.
10. *Bergmann N.M., Peppas N.A.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. № 3. P. 271.
11. *Lozinsky V.I.* // *Adv. Polym. Sci.* 2006. V. 196. P. 87.
12. *Siu M., Zhang G., Wu C.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 7. P. 2723.
13. *Lozinsky V.I., Simenel I.A., Kulakova V.K., Kurskaya E.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Burova T.V., Dubovik A.S., Grinberg V.Y., Galaev I.Y., Mattiasson B., Khokhlov A.R.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 19. P. 7308.
14. *Лозинский В.И., Сименел И.А., Курская Е.А., Кулакова В.К., Гринберг В.Я., Дубовик А.С., Галаев И.Ю., Маттиассон Б., Хохлов А.Р.* // *Докл. РАН.* 2000. V. 375. № 5. P. 637.
15. *Лозинский В.И., Сименел И.А., Семенова М.Г., Белякова Л.Е., Ильин М.М., Гринберг В.Я., Дубовик А.С., Хохлов А.Р.* // *Высокомолек. соед. А.* 2006. V. 48. № 3. P. 673.
16. *Gold D.H., Gregor H.P.* // *J. Phys. Chem. A.* 1960. V. 64. № 10. P. 1464.
17. *Zhang Y., Akilesh S., Wilcox D.E.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 14. P. 3057.
18. *Wilcox D.E.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. V. 361. P. 857.
19. *Use of Isothermal Titration Calorimetry to Measure Enzyme Kinetic Parameters.* Northampton, MA, USA: Microcal, Inc., 2004.
20. *Kotelnikov G.V., Moiseyeva S.P., Mezhiburd E.V., Krayev V.P.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000. V. 62. № 1. P. 39.
21. *Kotelnikov G.V., Moiseyeva S.P., Mezhiburd E.V., Krayev V.P.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002. V. 68. № 3. P. 803.
22. *Kotelnikov G.V., Moiseyeva S.P., Mezhiburd E.V., Maevsky E.I., Grishina E.V.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005. V. 81. № 2. P. 255.
23. *Котельников Г.В., Моисеева С.П., Гринберг В.Я., Бурова Т.В., Лозинский В.И., Хохлов А.Р.* Пат. 2335743 Россия // Б.И. 2008. № 28.
24. *Котельников Г.В., Моисеева С.П., Гринберг В.Я., Бурова Т.В., Лозинский В.И., Хохлов А.Р.* Пат. 2335744 Россия // Б.И. 2008. № 28.
25. *Briggner L.E., Wadso I.* // *J. Biochem. Biophys. Methods.* 1991. V. 22. № 2. P. 101.
26. *Laukkanen A., Valtola L., Winnik F.M., Tenhu H.* // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 6. P. 2268.
27. *Maeda Y., Nakamura T., Ikeda I.* // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 1. P. 217.
28. *Кантор Ч., Шиммель П.* Биофизическая химия. М.: Мир, 1985.
29. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
30. *Berezkin A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R., Reineker P.* // *New J. Phys.* 2004. V. 6. P. 44.
31. *Khokhlov A.R.* // *Macromol. Symp.* 1999. V. 143. P. 207.
32. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 10. P. 22.
33. *Breslow R.* // *Pure Appl. Chem.* 1994. V. 66. № 8. P. 1573.
34. *Breslow R.* // *Pure Appl. Chem.* 1998. V. 70. № 2. P. 267.

УДК 541:64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА И ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2010 г. **В. П. Будтов**, Н. Г. Бельникевич, Л. С. Литвинова

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

Поступила в редакцию 14.03.2009 г.

Принята в печать 02.07.2009 г.

Проведены эксперименты, задачей которых было сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных величин характеристической вязкости ПС и ПММА в некоторых бинарных растворителях, используемых в качестве элюентов в хроматографических экспериментах. Характеристическая вязкость определена в смесях растворителей различного термодинамического качества, включая θ -растворитель, в широком диапазоне составов. На основании анализа термодинамических и реологических теоретических уравнений для тройных систем объяснены аномалии, наблюдаемые на экспериментальных зависимостях характеристической вязкости от состава растворителя.

Первые молекулярно-статистические теории термодинамики растворов гибкоцепных полимеров на основе решеточной модели жидкости были развиты в работах Flory и Huggins еще в 1942 г. [1, 2]. В дальнейшем были предложены более строгие, но значительно более сложные теории статистической термодинамики растворов полимеров на базе статистической теории жидкости [3–6]. Однако многочисленный экспериментальный материал и детальное сопоставление результатов, полученных на основе простейшей решеточной модели и статистической теории жидкости, показали жизнеспособность первой статистической теории термодинамики полимерных растворов. Поэтому для описания тройных систем мы будем использовать простейшие термодинамические соотношения.

Тройные полимерные системы (в том числе полимер в бинарном растворителе) в течение многих лет привлекали внимание ученых [7]. Именно бинарные растворители часто использовались как θ -растворители. При этом были выявлены особенности в поведении растворов, не укладывающиеся в рамки существующих теорий для систем полимер–растворитель. Естественно, что смесь двух хороших растворителей является хорошим растворителем. Смесь двух плохих растворителей, смешивающихся друг с другом, иногда оказывается хорошим растворителем [8–10]. Иногда растворитель получают при смешении двух осадителей [7, 11]. В работе [12] было показано, что ПЭ может быть растворен при комнатной температуре в смеси растворителей. Известно также явление “сонерастворимости”, когда смесь

двух плохо смешивающихся растворителей в некотором интервале составов представляет собой осадитель [13].

Во многих тройных системах зависимости характеристической вязкости $[\eta]$, второго вириального коэффициента, коэффициента селективной сорбции и невозмущенных размеров макромолекулярных клубков от состава растворителя не линейны [7–9]. Это связывают в основном с балансом сил межмолекулярных взаимодействий: полимер (3)–растворитель (1), полимер (3)–растворитель (2), растворитель (1)–растворитель (2), а также полимер–полимер [8, 10, 11, 14].

До сих пор остается открытым ряд вопросов, касающихся конформации макромолекулярных цепей, избирательной сорбции растворителей, влияния температуры и т.п. на реологию тройных систем. Даже в смесях низкомолекулярных неэлектролитных жидкостей (бинарных и тройных) за счет межмолекулярных взаимодействий абсолютные вязкости смесей отличаются от аддитивных на 10–18% [15]. Наличие же диполь-дипольных взаимодействий в бинарных системах значительно усугубляет отклонения от линейности. В некоторых случаях зависимости абсолютной вязкости от состава смеси имеют экстремальный характер [16].

В последнее время интерес к бинарным растворителям обусловлен их использованием в адсорбционной хроматографии и хроматографии в критических условиях. Ранее в наших работах для ПС было показано, что в условиях адсорбционной хроматографии степень развернутости полимерной цепи при единичном акте сорбции–десорбции тем выше, чем лучше термодинамическое качество подвижной фазы [17, 18]. Поэтому

E-mail: belnikovich@yandex.ru (Бельникевич Нина Георгиевна).

вопрос о термодинамическом качестве использованного в хроматографических экспериментах растворителя весьма актуален.

Цель настоящей работы состояла в постановке специальных экспериментов, направленных на сравнение расчетных (аддитивных) и экспериментально полученных величин $[\eta]$ для ПС и ПММА в некоторых бинарных смесях растворителей, сильно различающихся по термодинамическому качеству, и анализе полученных экспериментальных зависимостей с помощью теоретических соотношений, связывающих термодинамические и реологические характеристики тройных систем (полимер в бинарном растворителе).

ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Бинарные системы

Во многих экспериментах было показано, что наиболее просто оценить качество использованных растворителей относительно друг друга по величине характеристической вязкости $[\eta]$, поскольку ее величина пропорциональна объему макромолекул в растворе. Характеристическая вязкость $[\eta]$ связана со среднеквадратичным размером статистически развернутого клубка [5, 19]. В хороших растворителях клубки набухают больше, чем в плохих, т.е. чем лучше термодинамическое качество растворителя, тем выше $[\eta]$:

$$[\eta] = [\eta]_0 \alpha^3, \quad (1)$$

где $[\eta]_0$ – вязкость в θ -растворителе, α – степень набухания макромолекулярного клубка.

Качество растворителя влияет и на константу Хаггинса K' , характеризующую межмолекулярные и гидродинамические взаимодействия макромолекул при сдвиговом течении. Ее величина зависит от взаимодействий полимер–растворитель. Для линейных гибкоцепных полимеров значение K' варьируется от 0.2 в хороших растворителях до 0.5 в θ -растворителях, а в плохих растворителях $K' > 0.5$ [5, 19]. Ранее было показано [20, 21], что

$$K' = \frac{1-\gamma}{2} \quad (2)$$

(γ – коэффициент сжатия макромолекул при наличии других макромолекул, зависящий от коэффициента объемного взаимодействия макромолекул). Таким образом, K' зависит от коэффициента набухания макромолекул в растворе α . При этом экспериментальные зависимости K' от α описываются соотношением [5]

$$K' = 0.25 + \frac{0.3}{\alpha^6} \quad (3)$$

Тройная система (полимер в бинарном растворителе)

Определить $[\eta]$ для модельных полимеров, таких как ПС и ПММА, в индивидуальных растворителях возможно и расчетным путем, так как константы в уравнении Марка–Куна–Хаувинка [5, 19] экспериментально определены для большинства растворителей и имеются в справочной литературе [22].

Однако в хроматографических экспериментах, как правило, в качестве элюентов используются смеси растворителей. Расчет $[\eta]$ в смешанных растворителях представляется куда более сложной процедурой. Так, определение $[\eta]_{ад}$ в смешанном растворителе как аддитивной суммы произведений $[\eta]$ полимера в каждом из компонентов смеси ($[\eta]_a$ и $[\eta]_b$) на объемную долю данного растворителя в смеси (x_a и x_b) возможно только при отсутствии специфических межмолекулярных взаимодействий полимер–растворитель, растворитель–растворитель и/или полимер–полимер. В этом случае зависимость аддитивной вязкости от состава растворителя представляет собой прямую, соединяющую $[\eta]_a$ и $[\eta]_b$:

$$[\eta]_{ад} = [\eta]_a x_a + [\eta]_b x_b \quad (4)$$

Отклонение измеренных величин $[\eta]_{изм}$ от их рассчитанных аддитивных значений $\Delta[\eta] = [\eta]_{изм} - [\eta]_{ад}$ (что то же самое, что отклонение от линейности зависимости величины α^3 от состава растворителя в тройной системе) свидетельствует о наличии специфических взаимодействий между компонентами смеси [10, 23].

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

В монографии В.П. Будтова [5] приведены основные соотношения, связывающие энергетические параметры системы с молекулярными характеристиками, для бинарных растворов. При рассмотрении тройных систем (полимер в бинарном растворителе, два полимера в общем растворителе) для удобства был введен параметр ε , характеризующий отклонение χ_1 от его значения в θ -условиях, равного 0.5 [5, 24]:

$$\varepsilon = 2\chi_1 - 1 \quad (5)$$

В хорошем растворителе (неограниченная растворимость полимера) $\varepsilon < 0$, в плохом (ограниченная растворимость) $\varepsilon > 0$. При этом параметр ε характеризует приведенный исключенный объем с противоположным знаком и связан с α^3 соотношением

$$\alpha^3 = 1 + C\varepsilon \cong 1 - (5-50)\varepsilon \quad (6)$$

(C – константа для конкретной системы).

Отклонение величины α^3 (или отклонение $[\eta]$ от аддитивной величины $[\eta]_{ад}$) от линейной зависимости в тройной системе многие исследователи связывают с избыточной свободной энергией смешения растворителей. Простое соотношение для тройных систем было предложено в работах [5, 24, 25]. Оно выражено через известную константу термодинамического взаимодействия Флори–Хаггинса χ , определяющую величину исключенного объема, или величину ε (уравнение (5)).

Для смеси растворитель (1) + растворитель (2) + полимер (3) $\varepsilon_{см}$ равно

$$\varepsilon_{см} = x_1\varepsilon_1(1 - x_2\chi_{12}) + x_2\varepsilon_2(1 - x_1\chi_{12}) + x_1x_2[\Delta\chi^2 - \chi_{12}(2 - \chi_{12})], \quad (7)$$

где $x_1 + x_2 = 1$ — объемные доли растворителей, χ_{12} — параметр взаимодействия растворитель–растворитель (для легко смешивающихся растворителей равен 0.1–0.6), χ_{13} и χ_{23} — параметры взаимодействия полимер–растворитель (1) и полимер–растворитель (2) соответственно и $\Delta\chi = \chi_{13} - \chi_{23}$.

Величина $\varepsilon_{см}$ определяется не только взаимодействием полимера с первым и вторым растворителями, но и различием этих взаимодействий $\Delta\chi^2 = (\chi_{13} - \chi_{23})^2$. Важно также значение χ_{12} , отвечающее за взаимодействие растворителей между собой.

Выражение (7) легко привести к виду

$$\varepsilon_{см} = \varepsilon_{ад} + \Delta\varepsilon, \quad (8)$$

где

$$\varepsilon_{ад} = x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2, \quad (9)$$

$$\Delta\varepsilon = x_1x_2[\Delta\chi^2 + \chi_{12}(\chi_{12} - 2\chi_{13} - 2\chi_{23})] \quad (10)$$

Из соотношений (7)–(10) видно, что существенное отклонение от аддитивности связано с величиной χ_{12} и $\Delta\chi$.

При этом увеличение $\Delta\chi^2$ всегда приводит к ухудшению растворимости, а влияние χ_{12} зависит от того, хорошие это растворители или плохие. Для плохих растворителей смесь всегда лучше исходных растворителей, что находит экспериментальное подтверждение [11, 26].

Из приведенных выражений следует, что максимальный эффект отклонения от аддитивности должен наблюдаться при $x_1 = x_2 = 0.5$, т.е. при соотношении смеси растворителей 1 : 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов были выбраны ПС с $M_w = 460 \times 10^3$ и $M_w/M_n < 1.1$ (синтезирован в ИВС

РАН) и ПММА с $M_w = 350 \times 10^3$ и $M_w/M_n < 1.2$ (“Aldrich Chemical Company, Inc.”, США).

Величину $[\eta]$ для ПС измеряли в хороших растворителях (толуоле, четыреххлористом углероде, ТГФ); уступающему им по термодинамическому качеству МЭК; θ -растворителе (циклогексане); для ПММА в хороших растворителях (дихлорметане, дихлорэтано, хлороформе, ТГФ), уступающему им по термодинамическому качеству толуоле, θ -растворителе (ацетонитриле), а также в смесях растворителей следующего состава: два хороших растворителя; хороший растворитель– θ -растворитель; хороший растворитель–осадитель; два плохих растворителя. (Все растворители имели марку чда.)

Характеристическую вязкость измеряли в капиллярных вискозиметрах типа Уббелюде с подвесным уровнем. Время истечения растворителя ~100 с, погрешность не более 2%. Эксперименты проводили при 25°C, а для растворов ПС в циклогексане и смесях, содержащих циклогексан, в интервале 25–35°C. Измерения $[\eta]$ ПММА в ацетонитриле и его смесях с другими растворителями проводили при 25–40°C.

Качество индивидуальных растворителей по отношению к ПС и ПММА подробно и давно изучено, и данные об этом имеются в справочной литературе [19, 22].

Величины $[\eta]$ для ПС, полученные в смесях хороших растворителей (толуол + CCl_4), совпадают с предсказываемыми теоретически (уравнение (4); рис. 1, кривая 4). На рис. 1 и 2 экспериментальные результаты представлены в приведенных координатах: $[\eta]_{см}/[\eta]_{инд}$, где $[\eta]_{см}$ — $[\eta]$ полимера в смешанном растворителе, а $[\eta]_{инд}$ — $[\eta]$ того же полимера в одном из компонентов смеси; для кривой 4 — это толуол. Здесь гидродинамический объем макромолекул практически не меняется при изменении состава растворителя. Максимальное отклонение от аддитивных значений характеристической вязкости $\Delta[\eta]$ составило 2.6%. Незначителен и разброс K' — 0.35–0.42. Для ПММА использованные растворители ухудшаются по термодинамическому качеству в следующем порядке: $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , $C_2H_4Cl_2$, ТГФ (табл. 1). Величины $[\eta]$ в хлорсодержащих углеводородах различаются несущественно ($\pm 10\%$), и можно считать, что они близки по качеству между собой. Однако вязкость в ТГФ уже на 31% ниже, чем в CH_2Cl_2 , и на 25%, чем в $C_2H_4Cl_2$, т.е. он несколько уступает им по термодинамическому качеству. В смесях, составленных парой хороших растворителей (ТГФ– CH_2Cl_2 ; $C_2H_4Cl_2$; $CHCl_3$), измеренные величины $[\eta]$ для ПММА не всегда совпадают с предсказываемыми теоретически (уравнение (4)). Почти во всех случаях аддитивные рассчитанные величины $[\eta]_{ад}$ превосходят измеренные.

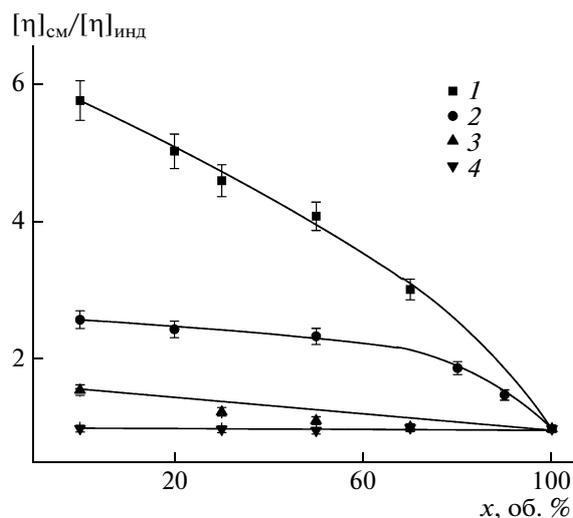


Рис. 1. Зависимость $[\eta]_{\text{см}}/[\eta]_{\text{инд}}$ ПС и ПММА от содержания в бинарной смеси растворителей, используемых для определения $[\eta]_{\text{инд}}$: 1 – ацетонитрил (ПММА), 2 – циклогексан (ПС), 3 – ТГФ (ПММА), 4 – толуол (ПС). Величины $[\eta]_{\text{см}}$ измерены в смесях CHCl_3 –ацетонитрил (1), CHCl_3 –ТГФ (3) для ПММА и толуол–циклогексан (2), толуол– CCl_4 (4) для ПС.

Наилучшее совпадение наблюдается для смесей ТГФ–дихлорметан ($\Delta[\eta] < 5\%$). Максимальное отклонение от аддитивных значений зафиксировано для смесей ТГФ–хлороформ (рис. 1, кривая 3) $\sim 10\%$, что выходит за пределы точности эксперимента.

На зависимостях $[\eta]_{\text{см}}$ ПС от состава смеси θ -растворитель–хороший растворитель, к которым относятся смеси циклогексана с толуолом или ТГФ, наблюдались отклонения от линейности (рис. 1, кривая 2). При увеличении доли циклогексана в смеси с ТГФ до 0.6 и толуолом до 0.4 величина $[\eta]$ изменяется мало, на 9 и 5% соответственно. Дальнейшее добавление циклогексана приводит к резкому падению $[\eta]$, хотя K' остается

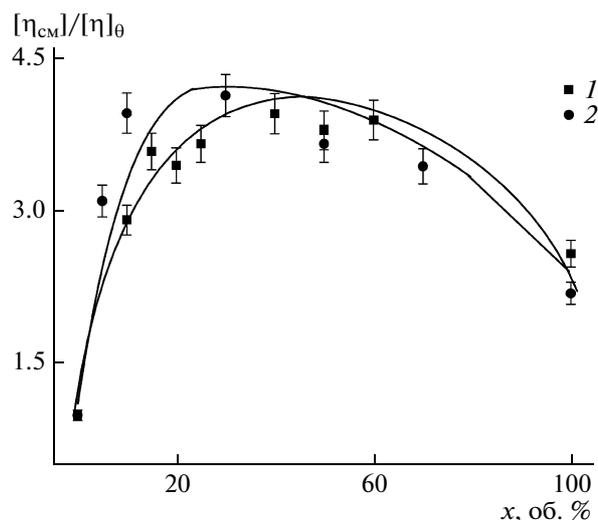


Рис. 2. Зависимость $[\eta]_{\text{см}}/[\eta]_{\theta}$ от содержания плохого растворителя x в смесях плохой растворитель– θ -растворитель. 1 – МЭК–циклогексан для ПС; 2 – толуол–ацетонитрил для ПММА.

близким к значениям для хороших растворителей. Наблюдаемые отклонения от линейности на зависимостях $[\eta]_{\text{см}}$ ПММА от состава смесей ацетонитрила с CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CHCl_3 от 11 до 27% и растут с увеличением доли ацетонитрила в смеси (рис. 1, кривая 1). В данном случае проявляется эффект избирательной сорбции растворителя молекулами полимера, приводящей к повышению концентрации хорошего растворителя в сольватной оболочке макромолекулы по сравнению с его концентрацией в окружающем растворе. Степень набухания макромолекул при этом будет завышена.

Интересные закономерности наблюдаются для $[\eta]$ ПС в смесях θ -растворитель–плохой растворитель, циклогексан–МЭК (рис. 2, кривая 1). Здесь следует заметить, что чистый МЭК является плохим растворителем для ПС. Об этом свиде-

Таблица 1. Характеристическая вязкость, константа Хаггинса и параметр взаимодействия Флори–Хаггинса [19, 24] для ПС и ПММА*

Растворитель	$[\eta]$, дл/г	K'	χ	Растворитель	$[\eta]$, дл/г	K'	χ
ПС				ПММА			
CCl_4	1.15	0.38	0.463	CHCl_3	1.34	0.28	0.440
Толуол	1.16	0.38	0.456	CH_2Cl_2	1.24	0.34	–
ТГФ	1.24	0.34	0.465	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1.11	0.32	0.330
МЭК	0.59	0.53	0.490	ТГФ	0.86	0.28	0.460
Циклогексан (35°C)	0.67	0.68	0.530	Толуол	0.51	0.32	0.450
				Ацетонитрил (40°C)	0.28	0.50	0.500

* Характеристическая вязкость измерена при 25°C.

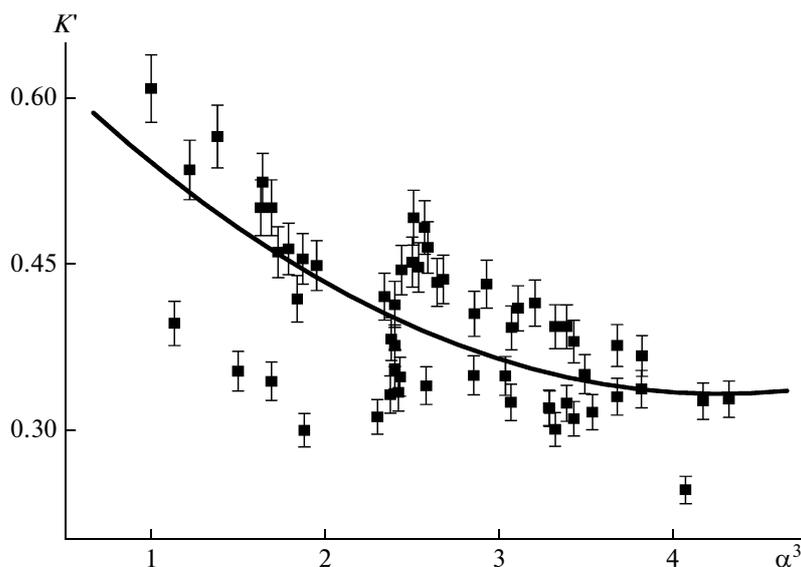


Рис. 3. Зависимость константы Хаггинса K' от степени набухания α^3 для ПС в смесях толуола, ТГФ и МЭК с циклогексаном и толуола с CCl_4 ; для ПММА в смесях CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и толуола с ТГФ и ацетонитрилом.

тельствуют и невысокие величины $[\eta]$, и близкие к 0.5 значения K' . В этом случае была получена экстремальная зависимость $[\eta]$ от состава растворителя. В максимуме при соотношении компонентов 1 : 1 ее величина на 53% превышает значения в чистом МЭК и на 87% в чистом циклогексане. Эксперименты проводили при двух температурах – 25 и 35°C, поскольку для ПС в циклогексане θ -температура равна 34°C. Различия наблюдаются только в чистом циклогексане: $[\eta]$ растет от 0.48 дл/г при 25°C до 0.67 дл/г при 35°C, что вполне согласуется с имеющимися в литературе данными [27]. В смесях растворителей значения $[\eta]$ при обеих температурах практически совпадают. Аналогичные зависимости были получены ранее, в том числе и для ПС в смесях ацетон–метилциклогексан и антибатные в системах ПС–диоксан–хлороформ [7]. Для ПС в смесях циклогексан–МЭК мы имеем положительные изменения $\Delta[\eta]$, т.е. налицо эффект повышения растворимости.

Закономерности, полученные для ПММА в смесях θ -растворитель–плохой растворитель, ацетонитрил–толуол, аналогичны наблюдаемым для ПС (рис. 2, кривая 2). (Ацетонитрил является θ -растворителем при 45°C, а $[\eta]$ измеряли при 40°C.) Для смесей с толуолом температурной зависимости $[\eta]$ не обнаружено. И в этом случае величины $\Delta[\eta]$ положительны и имеют максимум при соотношении компонентов бинарной смеси, близком к 1 : 1.

Поскольку величины $[\eta]$ ПС в смеси МЭК с циклогексаном и ПММА в толуоле с ацетонитри-

лом близки, можно считать, что величины ε_1 и ε_2 также близки. Тогда для симметричного случая ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) из соотношения (7) получаем

$$\varepsilon_{\text{см}} = \varepsilon_1 - x_1 x_2 \chi_{12} (\varepsilon_1 + 2 - \chi_{12}) \quad (11)$$

Видно, что в смеси растворителей слагаемое $-x_1 x_2 \chi_{12} (\varepsilon_1 + 2 - \chi_{12})$ всегда отрицательно. При этом максимум этого слагаемого наблюдается при $x_1 = x_2 = 0.5$, что подтверждено экспериментально.

В смесях растворитель–осадитель (толуол–гексан) величина $[\eta]$ монотонно уменьшается с увеличением доли осадителя в смеси вплоть до начала выпадения полимера в осадок. В грубом приближении полученные кривые симбатны зависимостям растворитель– θ -растворитель. При соотношении растворитель : осадитель = 1 : 1 $[\eta]$ уменьшается от 1.16 до 0.66 дл/г ($\Delta[\eta] = 43\%$), что свидетельствует о довольно значительном поджатии макромолекулярных клубков. Однако объем макромолекул в растворе изменяется несколько меньше, чем можно было бы ожидать, что подтверждается и хроматографическими экспериментами [17, 18, 26]. Ход этих экспериментальных кривых объясняется теми же избирательными взаимодействиями полимер–растворитель, что и в случае хороший растворитель– θ -растворитель.

На рис. 3 приведены зависимости K' от α^3 для всех изученных систем. Видно, что для тройных систем (для ПС и ПММА во всех составах смесей растворителей) зависимости K' от α^3 ложатся фактически на одну кривую, которая описывает-

Таблица 2. Наклон зависимостей $\Delta[\eta]$ от $x_1x_2^*$

Смешанный растворитель	$\Delta[\eta]/x_1x_2$	Смешанный растворитель	$\Delta[\eta]/x_1x_2$
ПС		ПММА	
Толуол–циклогексан	0.875	ДХМ–ацетонитрил	0.564
ТГФ–циклогексан	1.10	ТХМ–ацетонитрил	0.398
МЭК–циклогексан	1.75	Толуол–ацетонитрил	0.605

* $\Delta[\eta]$ – разница между измеренными и аддитивными значениями $[\eta]$, x_1 и x_2 – доли растворителей в смеси (уравнение (13)).

ся уравнением, близким к уравнению (3), выведенному ранее для простого, бинарного, раствора.

Далее было проанализировано отклонение $[\eta]_{см}$ от аддитивных значений $\Delta[\eta]$:

$$\Delta[\eta] = [\eta]_{см} - [\eta]_{ад} \quad (12)$$

Тогда, учитывая соотношения (1), (6) и (7), получаем

$$\frac{\Delta[\eta]}{x_1x_2} = [\eta]_0 |C| (\chi_{12}(2\chi_{23} + 2\chi_{13} - \chi_{12}) - \Delta\chi^2) \quad (13)$$

Первое слагаемое практически всегда приводит к увеличению $[\eta]$, а следовательно, и размеров клубка, второе слагаемое всегда приводит к уменьшению $[\eta]$ и размеров клубка. $\Delta[\eta]$ тем больше, чем ближе величины χ_{13} и χ_{23} между собой.

Зависимости $\Delta[\eta]$ от x_1x_2 , полученные для растворов ПС во всех перечисленных выше смесях растворителей, линейны, что согласуется с теоретическими предположениями. При этом наклоны прямых различны для разных пар растворителей (табл. 2); наибольший наклон в смеси плохой растворитель– θ -растворитель, т.е. при минимальной разнице между χ_{13} и χ_{23} .

Однако для растворов ПММА согласование гораздо менее наглядно (табл. 2). Кроме того, для зависимости $\Delta[\eta]$ от x_1x_2 наблюдались весьма значительные отклонения от линейности. Мы предполагаем, что это связано с сильными взаимодействиями полимер–полимер, присутствующими даже в разбавленных растворах ПММА не только в плохих, но и в хороших растворителях [28–30]. Представленные в работе соотношения не учитывают этих взаимодействий и рекомендуются к использованию только для полимеров, не образующих в растворах интерполимерных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. № 1. P. 51.
2. Huggins M. // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 64. № 7. P. 1712–1719.
3. Patterson D. // Polym. Eng Sci. 1982. V. 22. № 2. P. 64.
4. Simha R. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1501.
5. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
6. Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 951.
7. Бектуров Е.А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука Казахской ССР, 1975.
8. Pingping Z., Yuanli L., Haiyang Y., Xiaoming Ch. // J. Macromol. Sci. B. 2006. V. 45. № 6. P. 1125.
9. Masegosa R.M., Prolongo M.G., Hernández-Fuentes I., Horta A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1181.
10. Nakata M., Kaji F. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2514.
11. Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1897.
12. Fernann-des-Piorta I., Horta A. // Polym. Bull. 1980. V. 3. № 5. P. 273.
13. Vidyarthi N., Palit S. // J. Indian Chem. Soc. 1982. V. 59. № 6. P. 748.
14. Hong P.-D., Huang H.-T. // Polymer. 2000. V. 41. № 5. P. 6195.
15. Pandey J.D., Mukherjee S., Tripathi S.B., Soni N.K., Sharma A.K. // Indian J. Chem. A. 2001. V. 40. P. 1214.
16. Pal A., Bhardwaj R.K. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 2001. V. 113. № 3. P. 215.
17. Литвинова Л.С., Бельникевич Н.Г. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 8. P. 1305.
18. Litvinova L., Bel'nikевич N., Tyihak E. // J. Planar Chromatogr. 2000. V. 13. № 2. P. 149.
19. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
20. Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 6. P. 1360.
21. Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 7. С. 1511.
22. Brandrup J., Immergut E.H. Polymer Handbook. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley, 1989.
23. Dondos A., Patterson D. // J. Polym. Sci. A-2. 1969. V. 7. № 5. P. 209.
24. Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 493.
25. Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1897.
26. Бельникевич Н.Г., Литвинова Л.С., Будтов В.П. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 6. С. 997.
27. Sun S.F., Fun Jingrung // Polymer. 1997. V. 38. № 3. P. 563.
28. Belnikевич N.G., Mrkvichkova L., Quadrat O. // Polymer. 1983. № 24. P. 713.
29. Budtova T., Bel'nikевич N., Zoolshoev Z. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 2231.
30. Prolongo M.G., Masegosa R.M., Hernández-Fuentes I., Horta A. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1526.

УДК 541(64+49):547.995.12

НЕСТЕХИОМЕТРИЧНЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ХИТОЗАНА, РАСТВОРИМЫЕ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

© 2010 г. М. Ю. Горшкова*, И. Ф. Волкова*, В. А. Изумрудов**

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

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.
Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 18.05.2009 г.

Принята в печать 28.08.2009 г.

Разработана методика приготовления нестехиометричных полиэлектrolитных комплексов хитозана, растворимых в нейтральной области рН. Смешением сильно кислых растворов хитозана и полистиролсульфонатных анионов в неэквивальном заряд-зарядовом соотношении с последующей нейтрализацией образующихся продуктов раствором щелочи впервые получены комплексы хитозана, растворимые в нейтральных средах и отвечающие критериям поведения водорастворимых нестехиометричных полиэлектrolитных комплексов. Так, область существования растворимых комплексов сужалась при уменьшении длины лиофилизующего полианиона и вырождалась при использовании олигомерных анионов, а критическая концентрация соли, вызывающая фазовое разделение, уменьшалась с ростом относительного содержания блокирующего хитозана в смеси и определялась соотношением длины цепей полимерных компонентов.

ВВЕДЕНИЕ

Биосовместимость, биодegradируемость, биологическая активность и нетоксичность хитозана делают этот природный полисахарид особенно привлекательным для фармакологии и медицины [1, 2]. Бактерицидные, ранозаживляющие и сорбционные свойства лежат в основе использования хитозановых пленок для заживления ран и ожогов [3]. Применение хитозана улучшает биосовместимость имплантантов и регенерацию костной ткани [4], усиливает всасывание лекарств из кишечника и их транспорт через кожу и слизистые оболочки [5]. При разработке новых лекарственных форм хитозан включают в состав таблеток, гелей и микрокапсулированных систем доставки лекарственных средств [6–8]. Образцы хитозана с невысокой степенью полимеризации используют в качестве носителей для доставки генетического материала в ядра клеток [9–12]. Производство хитозана не связано с большими затратами, оно экологически безопасно, а биоресурсы возобновляемы.

В кислых средах макромолекулы хитозана несут положительный заряд, они растворимы в воде и способны взаимодействовать с синтетическими и природными полианионами с образованием полиэлектrolитных комплексов. Комплексообразование хитозана достаточно подробно описано в литературе (см., например, обзоры [13–15]).

Однако в работах, цитируемых в указанных обзорах, основное внимание уделяется изучению биологических свойств комплексов и материалов на их основе, тогда как молекулярные характеристики самих комплексов остаются вне поля зрения. Информацию о строении, структуре и составе комплексов можно получить с помощью методов, развитых для растворов полимеров, которые успешно применяются для исследования водорастворимых нестехиометричных полиэлектrolитных комплексов (НПЭК) [16]. Однако подавляющее большинство изученных комплексов хитозана с синтетическими и природными полианионами не растворимы в воде [17–22]. Формированию растворимых НПЭК препятствуют неоднородность образцов хитозана, выделяемых из природного сырья, сравнительно узкая область рН, где хитозан растворим, особенности структуры этого катионного полисахарида и его склонность к образованию водородных связей, способствующих возникновению макромолекулярных ассоциатов.

Недавно [23] нам удалось подобрать условия для получения растворимых нестехиометричных комплексов хитозана в кислых средах, что делает принципиально возможным их исследование высокоинформативными методами. Однако необходимость проведения опытов в сильно кислых растворах существенно ограничивает изучение и практическое применение подобных комплексов.

E-mail: mgor@ips.ac.ru (Горшкова Марина Юрьевна).

В данной работе сделан следующий важный шаг на пути создания водорастворимых НПЭК хитозана. Разработанный нами подход позволяет получать комплексы, растворимые в нейтральных и слабо щелочных средах, что может составить основу для приготовления биосовместимых и биодegradуемых комплексов, пригодных для использования при физиологических значениях рН и ионной силы раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Низкомолекулярную соль КСI, янтарную кислоту квалификации ч.д.а. и гидроокись тетраметиламмония ("Sigma", США) использовали без дополнительной очистки. Готовили растворы буферов НЕРЕС ("Sigma", США), рН 7.2 и TRIS ("Sigma", США), рН 8.0, 9.0 и 10.0, а также янтарнокислый буфер, рН 4.0 и 5.0. Для приготовления растворов использовали дважды дистиллированную воду, дополнительно очищенную на системе Milli-Q ("Millipore", США). Хитозан ($M_n = 1.4 \times 10^4$, степень полимеризации = 90) получали кислотным гидролизом [24] препарата хитозана, произведенного закрытым акционерным обществом "Биопрогресс" (со степенью ацетилирования 10%, массовой долей золя 5%). Препарат предварительно очищали по методике [25]. Характеристическую вязкость хитозана после кислотного гидролиза определяли в 2%-ном растворе уксусной кислоты в присутствии 0.2 М ацетата натрия [26]. Полианионами служили фракции полистиролсульфоната натрия (ПСС) фирмы "DuPont" (Франция—США) со степенью полимеризации 9, 21, 39, 87, 170, 360 и 1710, которые будем обозначать соответственно ПСС₉, ПСС₂₁, ПСС₃₉, ПСС₈₇, ПСС₁₇₀, ПСС₃₆₀ и ПСС₁₇₁₀.

Методы

Растворением навесок хитозана в 0.05 N HCl и ПСС в воде готовили растворы полимеров, которые затем использовали для приготовления полиэлектролитных комплексов.

Водорастворимые комплексы получали титрованием разбавленного раствора ПСС (7×10^{-4} осново-моль/л) относительно концентрированным раствором хитозана (1.3×10^{-3} осново-моль/л). Опыты проводили при постоянном перемешивании с интервалом 10 мин между введениями порций титранта. Готовили прозрачные смеси различного состава $Z = [\text{хитозан}] : [\text{ПСС}]$, выраженного в терминах отношения мольных концентраций аминогрупп хитозана и сульфонатных групп ПСС. Концентрация сульфонатных групп в смесях была одинаковой и равной 4.7×10^{-4} моль/л.

Границы областей фазового разделения в водно-солевых растворах смесей полимерных компонентов устанавливали титрованием прозрачных растворов смесей выбранного состава Z раствором 4 M KCl. Определяли концентрацию соли $[\text{KCl}]^*$, соответствующую началу фазового разделения (точка помутнения). Опыты проводили при постоянном перемешивании раствора с интервалом 5 мин между введениями порций титранта.

Для потенциометрических измерений использовали рН-метр "Beckman Ф-70" с комбинированным электродом. К солянокислым растворам хитозана и смеси хитозан—ПСС (начальная концентрация хитозана 5×10^{-3} осново-моль/л) малыми порциями добавляли 0.01 M раствор щелочи с интервалом 5 мин при постоянном перемешивании и температуре 20°C.

Турбидиметрическое титрование осуществляли на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena, Германия) последовательным добавлением концентрированного раствора титранта (поликатиона или хлористого калия) в стандартную кювету с раствором образца. Измерения проводили при постоянном перемешивании и комнатной температуре, фиксируя оптическую плотность при длине волны 450 нм, при которой ни один из полимерных компонентов не поглощал свет. Прозрачными считали смеси, оптическая плотность которых не превышала 0.02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности структуры хитозана, молекулярная полидисперсность образцов, их композиционная неоднородность, рН-зависимая растворимость и склонность к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей предопределяют сложность и неоднозначность поведения этого полимера в водных средах. Чтобы минимизировать осложняющее действие указанных факторов, в работе использовали образец хитозана с относительно небольшой средней ММ и низкой степенью ацетилирования, обеспечивающей присутствие первичных аминогрупп практически в каждом звене. Комплексообразование изучали в смесях разбавленных растворов хитозана и натриевой соли полистиролсульфо-кислоты, полностью ионизованной во всем диапазоне рН.

Водорастворимые НПЭК как продукты незавершенной интерполиэлектролитной реакции

Растворимые НПЭК хитозана были получены титрованием раствора ПСС-аниона раствором хитозана в сильно кислых средах, когда хитозан практически полностью протонирован, а вероятность образования водородных связей минимальна [23]. Попытки приготовить таким же способом

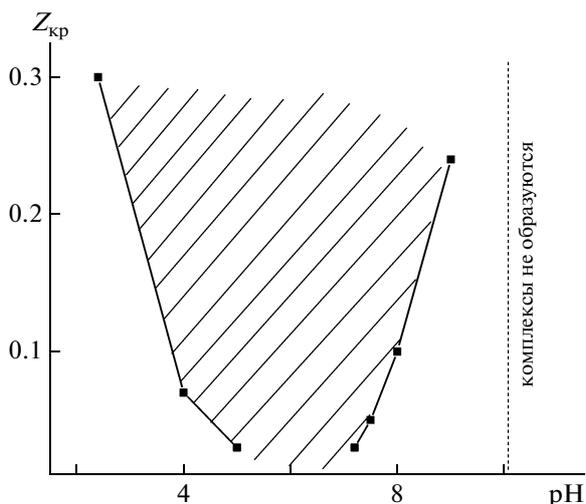


Рис. 1. Зависимость состава смеси $Z_{кр}$, соответствующего началу фазового разделения, от pH раствора. $[ПСС_{360}] = 7 \times 10^{-4}$ осново-моль/л; 0.02 М буфер. Заштрихованная область отвечает нерастворимым комплексам.

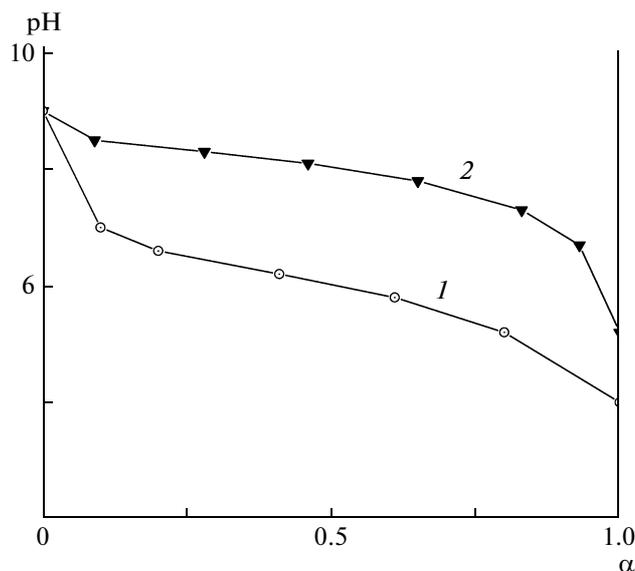


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования хитозана (1) и смеси хитозана и ПСС₃₆₀ состава $Z = 1$ (2). $[Хитозан] = 5 \times 10^{-3}$ осново-моль/л, α – степень ионизации поликатиона.

НПЭК в нейтральных средах не привели к желаемому результату. По мере увеличения pH критический состав смеси $Z_{кр}$, соответствующий началу фазового разделения, существенно уменьшался (рис. 1, левая ветвь кривой). Величину $Z_{кр}$ определяли из кривых турбидиметрического титрования раствора ПСС₃₆₀ в буфере с заданным значением pH раствором хитозана (pH 5). Величина $Z_{кр}$ снижалась от 0.3 практически до нуля при возрастании pH от 2.4 до 5.0, т.е. получить растворимый НПЭК непосредственным смешением растворов компонентов в слабо кислых средах не представляется возможным. Хорошо известно, что при уменьшении кислотности среды происходит депротонирование аминогрупп полисахарида. Судя по результатам потенциометрического титрования раствора хитозана (рис. 2, кривая 1), степень депротонирования в указанном интервале pH составляет 15–20%. Основываясь на этих данных, можно было ожидать противоположного эффекта, т.е. повышения $Z_{кр}$, поскольку с уменьшением числа заряженных протонированных групп блокирующего поликатиона эффективность лиофилизирующего действия ПСС-аниона должна возрастать. Однако такой ход рассуждений не учитывает известного эффекта заряжения слабого полиэлектролита на сильно заряженной матрице [27], который находит свое отражение в существенном сдвиге кривой титрования хитозана в нейтральную область, если титрование осуществляется в присутствии ПСС-аниона (рис. 2, кривая 2). Из вида кривой 2 и ее расположения по оси ординат следует, что вплоть до pH 7.0 степень

ионизации хитозана в комплексе сохраняется практически постоянной и близкой к максимально возможной величине. Дальнейший рост pH раствора приводит к появлению плато, соответствующего кооперативному разрушению системы солевых связей вследствие депротонирования аминогрупп хитозана в комплексе. Характерно, что в той же области pH 7.5–9.0 становится возможным приготовление растворимых НПЭК, причем с повышением pH величина $Z_{кр}$ значительно возрастает (рис. 1, правая ветвь кривой). В этих условиях поведение системы не отличается от поведения изученных ранее НПЭК, степень предельной “загрузки” которых блокирующим полиэлектролитом увеличивается с уменьшением числа зарядов на его цепях. При pH > 10, когда доля ионных пар становится исчезающе малой (рис. 2, кривая 2), введение уже первой порции раствора полисахарида вызывает появление опалесценции. Очевидно, что в этих условиях сильно заряженные ПСС-анионы практически перестают связываться с депротонированным хитозаном и оказывать на него лиофилизирующее действие, как это имело место при pH > 7.5, когда присутствие полианиона предотвращало выделение хитозана в осадок.

Таким образом, смешением растворов хитозана и ПСС-аниона в интервале pH 7.5–9.0 можно приготовить растворимые НПЭК. Однако, будучи продуктами существенно незавершенной интерполиэлектролитной реакции, НПЭК склонны к изменению свойств (состава, растворимости) при очень незначительном изменении

внешних условий (рН, ионная сила, температура), что создает большие неудобства при работе с ними и резко снижает их ценность для решения практических задач.

Водорастворимые НПЭК как продукты завершенной интерполиэлектrolитной реакции

По всей вероятности, затруднения, возникающие при попытках получения растворимых НПЭК путем непосредственного смешения растворов компонентов в слабо кислых средах (рН 5.0–7.5, рис. 1, заштрихованная область), обусловлены не термодинамическими, а кинетическими причинами. Переход из сильно кислых сред в слабо кислые и нейтральные среды сопровождается увеличением количества депротонированных аминогрупп, которые принимают активное участие в образовании водородных связей, главным образом с группами ОН. Комплексы готовили добавлением малых порций относительно концентрированного раствора хитозана (рН 5.0) к разбавленному раствору ПСС-аниона в буфере с заданным значением рН. При титровании сильно кислых растворов полианиона практически все аминогруппы вводимого хитозана успевают протонироваться, приобретая положительный заряд. Судя по образованию растворимых НПЭК [23], в этих условиях сильно заряженные цепи хитозана принимают участие в реакции интерполиэлектrolитного обмена, которая в итоге приводит к установлению равновесного состояния, отвечающего равномерному распределению катионного полисахарида по цепям полианиона. При приготовлении комплексов в слабо кислых средах часть аминогрупп вводимого хитозана остается депротонированной и может участвовать в формировании водородных связей. По-видимому, это дополнительное взаимодействие стабилизирует агрегаты, образующиеся вследствие локальных пересыщений, неизбежных при титровании, и препятствует протеканию обмена. С увеличением рН действие указанного фактора усиливается, а возрастающие кинетические затруднения делают невозможным переход системы за разумное время в равновесное состояние, соответствующее образованию растворимых НПЭК (рис. 1, левая ветвь кривой). Рост рН среды выше 7.5 приводит к практически полному разрушению системы солевых связей (рис. 2, кривая 2) и ослаблению межмакромолекулярных взаимодействий, что способствует интерполиэлектrolитному обмену [28], приводящему к образованию растворимых комплексов (рис. 1, правая ветвь кривой). Что касается роли водородных связей при комплексообразовании, аргументом в пользу их стабилизирующего действия на комплексы в нейтральных средах может служить нечувствительность систем к низкомолекулярному электrolиту. Так, попыт-

ки ослабить межмакромолекулярное взаимодействие и “включить” интерполиэлектrolитный обмен добавлением раствора соли не увенчались успехом. Введением хлористого калия в реакционную смесь в интервале рН 5.0–7.5 не удалось добиться растворения образующихся агрегатов, что согласуется с устойчивостью водородных связей к действию соли.

Таким образом, осложняющим фактором при получении растворимых НПЭК хитозана в нейтральной области рН является стабилизация неравновесных продуктов взаимодействия полиэлектrolитов водородными связями, что делает интерполиэлектrolитный обмен кинетически затрудненным или даже полностью запрещенным.

Нам удалось обойти данное препятствие изменением порядка смешения компонентов. Методика приготовления комплексов включала в себя два этапа. На первом этапе решали задачу распределения блокирующего хитозана по отрицательно заряженным цепям ПСС – титрованием раствора ПСС-аниона раствором хитозана при рН 2.4 готовили растворимые НПЭК [23]. На втором этапе растворы НПЭК доводили до нейтральных значений рН добавлением 0.1 М раствора гидроокиси тетраметиламмония (объемистый катион тетраметиламмония практически не связывается с полианионом и не влияет на НПЭК). При этом никакого фазового разделения не наблюдали. Степень протонирования хитозана, включенного в состав комплексов, остается весьма высокой (рис. 2, кривая 2), что препятствует участию полисахарида в образовании межмолекулярных водородных связей и соответственно возникновению агрегатов. Более того, предлагаемая методика позволяет несколько повысить значение $Z_{кр}$ при переходе в нейтральную среду из кислых сред. Так, введение щелочи в опалесцирующую смесь хитозана и ПСС₃₆₀ состава $Z = 0.35$, приготовленную при рН 2.4, вызывало полное просветление системы. Очевидно, исчезновение опалесценции обусловлено уменьшением числа ионных пар в комплексе и возрастанием лиофилизующей способности ПСС-аниона, которое находит свое отражение в росте $Z_{кр}$.

Введением в приготовленные таким образом прозрачные растворы рассчитанного количества концентрированного раствора буфера НЕРЕС (рН 7.2) до его конечной концентрации 0.02 моль/л получали растворы комплексов, которые отвечали критериям поведения водорастворимых НПЭК.

Так, область существования растворимых комплексов в смесях различного состава Z сужалась при уменьшении степени полимеризации лиофилизующего ПСС-аниона (рис. 3). Ход кривой на рис. 3 позволяет выделить три области, где система ведет себя по-разному. В области I, относя-

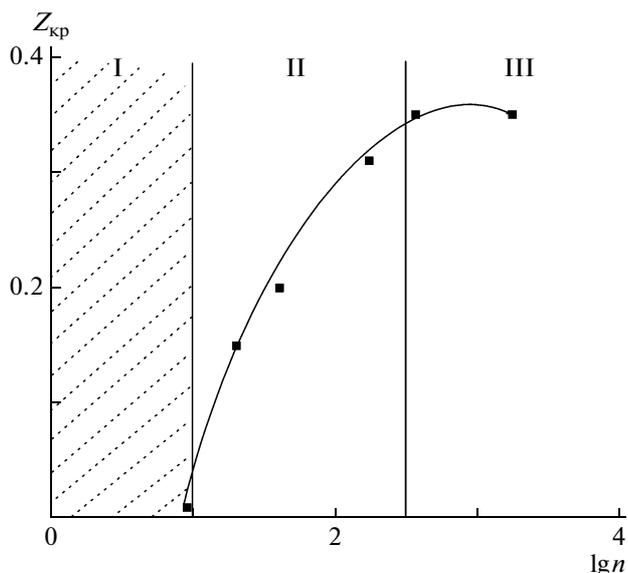


Рис. 3. Зависимость состава $Z_{кр}$, соответствующего началу фазового разделения в растворах смесей хитозана и ПСС, от степени полимеризации lgn ПСС-аниона при pH 7.2. $[ПСС] = 7 \times 10^{-4}$ осново-моль/л; $[HEPES] = 0.02$ моль/л. Пояснения в тексте.

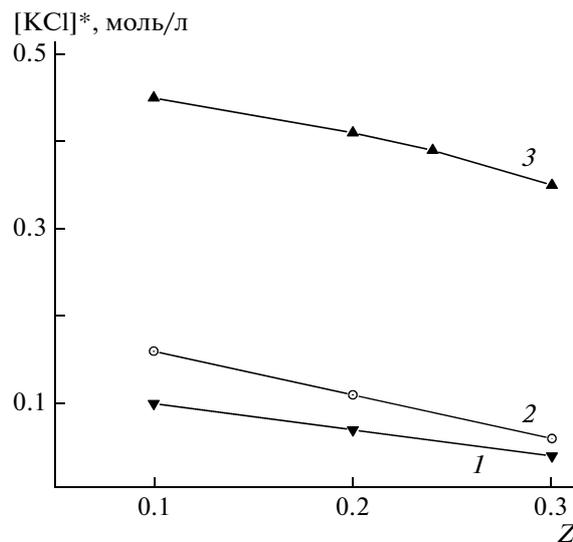


Рис. 4. Зависимость критической концентрации соли $[KCl]^*$, соответствующей началу фазового разделения в растворах смесей хитозана и ПСС₈₇ (1), ПСС₃₆₀ (2) и ПСС₁₇₁₀ (3) от состава смеси Z при pH 7.2. $[ПСС] = 4.7 \times 10^{-4}$ осново-моль/л; $[HEPES] = 0.02$ моль/л.

щейся к олигомерным анионам (на рисунке она заштрихована), растворимые комплексы не образуются. Увеличение длины цепи ПСС-аниона создает условия для образования растворимых комплексов, что соответствует переходу в область II. В этой области диапазон существования растворимых комплексов значительно расширяется с ростом степени полимеризации полианиона. В области III, отвечающей высокомолекулярным фракциям ПСС-аниона, значения $Z_{кр}$ максимальны и практически не зависят от длины цепи ПСС.

Такое поведение характерно для растворов НПЭК [29, 30] и обусловлено понижением лиофилизующей способности полиэлектролита с уменьшением его длины. Образование растворимых НПЭК с короткими лиофилизующими цепями термодинамически невыгодно, поскольку оно сопровождается потерями трансляционной и конфигурационной энтропии [31]. Чем короче полианион, тем больше макромолекул требуется для создания избыточного количества отрицательных зарядов, необходимого для придания комплексу растворимости. Соответственно общее число частиц в растворе понижается, а в случае олигомерных образцов энтропийные потери становятся столь большими, что комплекс не переходит в раствор даже при подавляющем избытке олигомера в системе.

Еще одним фундаментальным свойством НПЭК является их специфическое фазовое поведение в водно-солевых средах. В большинстве

случаев введение низкомолекулярного электролита в прозрачные растворы НПЭК не вызывает видимых изменений на начальном этапе, но при достижении некоторой критической концентрации соли приводит к фазовому разделению системы, которое сопровождается выделением в осадок стехиометричного комплекса за счет перераспределения цепей полиэлектролитов [27].

Аналогичным образом ведут себя прозрачные смеси растворов хитозана и ПСС, приготовленные при pH 7.2 по описанной выше методике. Из кривых турбидиметрического титрования указанных смесей состава Z концентрированным раствором хлористого калия находили критическую концентрацию соли $[KCl]^*$, соответствующую точке помутнения. Для всех исследованных пар полиионов, состоящих из хитозана и ПСС-анионов различной длины, величина $[KCl]^*$ уменьшалась с ростом относительного содержания блокирующего хитозана в системе (рис. 4). Аналогичным образом ведут себя растворимые НПЭК, область существования которых в водно-солевых средах сужается по мере заполнения лиофилизующего полианиона блокирующим поликатионом [27].

Степень полимеризации полиэлектролитов является еще одним важным фактором, определяющим границы существования растворимых НПЭК в солевых средах. Как и в изученных ранее системах [23, 30], с увеличением степени полимеризации лиофилизующего полианиона (ПСС) область устойчивости растворимых НПЭК рас-

ширятся (рис. 4). Особенно отчетливо это проявляется для высокомолекулярного ПСС₁₇₁₀ (кривая 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продемонстрирована принципиальная возможность получения в слабо щелочных средах растворимых полиэлектролитных комплексов хитозана, которые представляют собой продукты существенно незавершенной интерполиэлектролитной реакции. Разработана методика приготовления нестехиометричных полиэлектролитных комплексов хитозана, которые являются продуктами завершенной реакции, растворимы в нейтральной области рН и отвечают критериям поведения НПЭК в водно-солевых растворах. Предложенный подход может быть особенно полезен для получения биосовместимых и биodeградируемых комплексов на основе хитозана, пригодных для использования при физиологических значениях рН и ионной силы раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Illum L.* // Pharm. Res. 1998. V. 15. № 9. P. 1326.
2. *Kumar Ravi M.N.V.* // React. Funct. Polymers. 2000. V. 46. № 1. P. 1.
3. *Portes E., Gardrat C., Castellan A., Coma V.* // Polymers. 2009. V. 76. № 4. P. 578.
4. *Dutta P.K., Tripathi S., Mehrotra G.K., Dutta J.* // Food Chem. 2009. V. 114. № 4. P. 1173.
5. *Moreau J.L., Xu H.H.K.* // Biomaterials. 2009. V. 30. № 14. P. 2675.
6. *Zambito Y., Zaino C., Uccello-Baretta G., Balzano F., Colo G.D.* // Eur. J. Pharm. 2008. V. 33. № 4–5. P. 343.
7. *Lee S.J., Park K., Oh Y.-K., Kwon S.-H., Her S., Kim I.-S., Choi K., Lee S.J., Kim H., Lee S.G., Kim K., Kwon I.C.* // Biomaterials. 2009. V. 30. № 15. P. 2929.
8. *Ta H.T., Han H., Larson I., Dass C.R., Dunstan D.E.* // Int. J. Pharm. 2009. V. 371. № 1–2. P. 134.
9. *Lee C.-M., Jeong H.-J., Kim S.-L., Kim E.-M., Kim D.-W., Lim S.T., Jang K.Y., Jeong Y.Y., Nah J.-W., Sohn M.-H.* // Int. J. Pharm. 2009. V. 371. № 1–2. P. 163.
10. *Duceppe N., Tabrizian M.* // Biomaterials. 2009. V. 30. № 13. P. 2625.
11. *Strand S.P., Issa M.M., Christensen B.E., Vårum K.M., Artursson P.* // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 1. P. 3268.
12. *Kean T., Roth S., Thanou M.* // J. Controlled Release. 2005. V. 103. P. 643.
13. *Ильина А.В., Варламов В.П.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2005. № 1. С. 9.
14. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихорева, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002.
15. *Rinaudo M.* // Progr. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
16. *Кабанов В.А.* // Успехи химии. 2005. № 1. С. 5.
17. *Chavasit V., Kienzle-Sterzer C., Torres J.A.* // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 3. P. 223.
18. *Denuzjere A., Ferrier D., Damour O., Domard A.* // Biomaterials. 1998. V. 19. № 14. P. 1275.
19. *Stoilova O., Koseva N., Manolova N., Rashkov I.* // Polym. Bull. 1999. V. 43. № 1. P. 67.
20. *Torre P.M., Torrado M., Torrado S.* // Biomaterials. 2003. V. 24. № 8. P. 1459.
21. *Скорикова Е.Е., Вихорева Г.А., Калужная Р.И., Зеин А.Б., Гальбрайт Л.С., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 44.
22. *Paneva D., Stoilova O., Manolova N., Rashkov I.* // E-polymer. 2003. № 33. P. 1.
23. *Волкова И.Ф., Горикова М.Ю., Изумрудов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1648.
24. *Gamzazade A.I., Nasibov S.M.* // Carbohydrate Polymers. 2002. V. 50. № 4. P. 345.
25. *Chavasit V., Kienzle-Sterzer C., Torres J.A.* // Polym. Bull. 1988. V. 19. № 3. P. 223.
26. *Гамзазаде А.И., Шлимак В.М., Скляр А.М., Штыкова Э.В., Павлова С.А., Рогожин С.В.* // Acta Polymerica. 1985. V. 36. № 8. P. 420.
27. *Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
28. *Izumrudov V.A., Savitsky A.P., Bakeev K.N., Zezin A.B., Kabanov V.A.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 5. P. 709.
29. *Izumrudov V.A., Gorshkova M.Yu., Volkova I.F.* // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 6. P. 1251.
30. *Izumrudov V.A., Paraschuk V.V., Sybachin A.V.* // J. Drug. Del. Sci. Techn. 2006. V. 16. № 4. P. 267.
31. *Izumrudov V.A., Galaev I.Yu., Mattiasson B.* // Bioseparation. 1999. V. 7. P. 207.
32. *Izumrudov V.A., Kharlampieva E., Sukhishvili S.A.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 22. P. 8400.
33. *Изумрудов В.А., Сыбачин А.В.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 10. С. 1849.

УДК 541.64:539.2

САМООРГАНИЗАЦИЯ ИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОЛИПРОПИЛЕНИМИНОВЫМИ ДЕНДРИМЕРАМИ¹

© 2010 г. С. Б. Зезин, О. А. Новоскольцева, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 15.04.2009 г.

Принята в печать 28.08.2009 г.

Методом РСА изучена структура комплексов полипропилениминовых дендримеров пяти генераций и анионных мицеллообразующих ПАВ. Установлено, что в комплексах дендримеров низших генераций доминирующей является ламелярная упаковка ПАВ. В комплексах, образованных дендримерами четвертой и пятой генераций, доминирует упаковка, характерная для компактных молекул дендримеров, которая может быть отнесена к нарушенной плотной упаковке шарообразных комплексных частиц. Предложены модели структур комплексов, учитывающие возможность проникновения ПАВ внутрь дендримерной молекулы и соотношение размеров алифатического радикала ПАВ и дендримера.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема самосборки амфифильных соединений при взаимодействии с химически комплексными макромолекулами является одной из важнейших проблем современной физикохимии полимеров. Значительное количество работ в данной области посвящено взаимодействию ионогенных мицеллообразующих ПАВ с противоположно заряженными линейными или сетчатыми полиэлектролитами. Показано, что при этом могут возникать разнообразные упорядоченные структуры ламелярного, гексагонального, кубического типа, а также смешанные структуры [1–8]. Установлено, что тип самоорганизации ПАВ в комплексах полиэлектролит–ПАВ определяется как химической природой полиэлектролита и ПАВ, так и составом комплексов, а также температурой и влагосодержанием. Несомненно, важным фактором, определяющим структуру комплексов полиэлектролит–ПАВ, является пространственное строение (архитектура) макромолекулы/макромолекулярного ансамбля, однако этот вопрос в литературе рассмотрен явно недостаточно. Имеются лишь сведения об особенностях взаимодействия ПАВ с полиэлектролитами необыч-

ной архитектуры – амфифильными блок-сополимерами [9, 10] и полиэлектролитными щетками [11]. Наиболее подробно рассмотрены комплексы ПАВ с сетчатыми полиэлектролитами [1, 12]. В ряду полимеров необычной архитектуры важное место занимают дендримеры – специфический класс сверхразветвленных строго регулярных полимеров, молекулы которых построены по принципу ветвящегося дерева. Среди них заметное место занимают ионогенные дендримеры. Использование гомологического ряда дендритных полиионов в качестве компонентов комплексов полиэлектролит–ПАВ дает возможность выявить роль пространственного строения полииона и значительно продвинуться в понимании процессов самосборки комплексных структур полиэлектролит–ПАВ. В последнее время в литературе появилось несколько работ по изучению структуры комплексов частично протонированных полиамидаминовых и полипропилениминовых дендримеров первой–пятой генераций с противоположно заряженными ПАВ [13–15]. Они демонстрируют возможность самосборки ПАВ на противоположно заряженных дендримерах и зависимость структуры комплексов от номера генерации дендримеров. Однако литературные данные в ряде случаев противоречивы и не позволяют четко сформулировать особенности структуры комплексов, привнесенные дендритными полиионами. Указанные исследования имеют много общего с работами в области ЖК-соединений, построенных из силоксановых денд-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00488-а) и гранта Государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-168.2008.3).

E-mail: nsn07@yandex.ru (Новоскольцева Ольга Александровна).

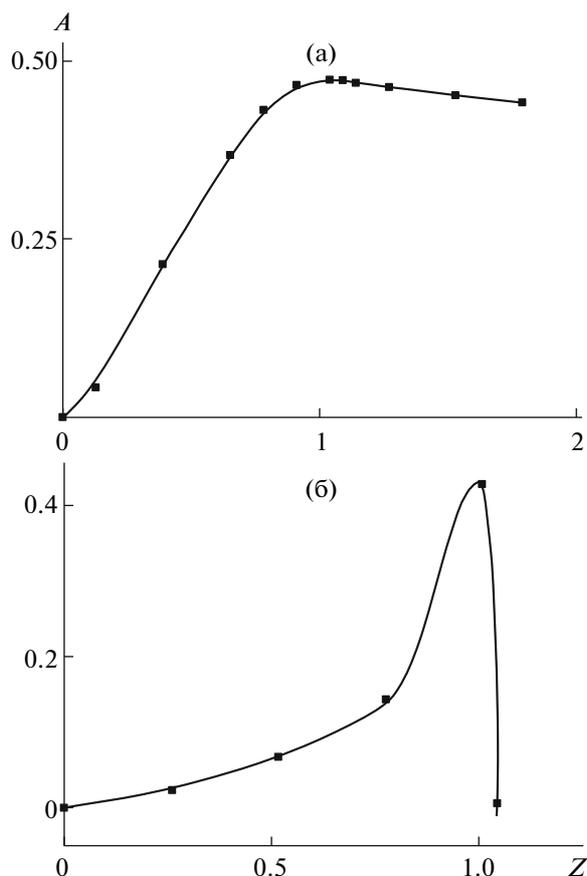


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования 10^{-4} моль/л водных растворов DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_{16}\text{HCl}$ (а) и DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_{64}\text{HCl}$ (б) водным раствором ДДБС-На с концентрацией 10^{-3} моль/л.

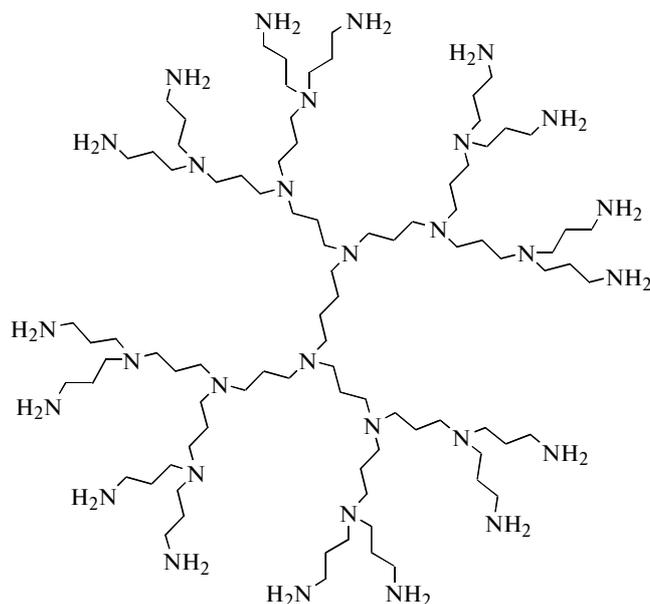
примеров, периферийные звенья которых несут мезогенные группы [16]. В этих работах убедительно показано, что тип упаковки мезогенных групп может значительно изменяться при переходе от низших к высшим поколениям дендримера.

В настоящей работе систематически изучена структура комплексов полипропилениминовых дендримеров пяти поколений с противоположно заряженными ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полипропилениминовые Astramol™ дендримеры DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_x$ пяти поколений, синтезированные фирмой DSM (Нидерланды), содержащие на периферии молекулы первичные аминогруппы в количестве $x = 4, 8, 16, 32, 64$, а также $x - 2$ третичных аминогрупп во внутренней части молекулы дендримера. Ниже

приведена схема полипропилениминового дендримера третьей генерации [17].



DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_x$ переводили в протонированную форму DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_x\text{HCl}$ добавлением эквимольного по отношению к суммарному количеству первичных и третичных аминогрупп количества HCl.

В качестве ПАВ применяли додецилбензолсульфонат натрия (ДДБС-На) и тетрадецилсульфат натрия (ТДС-На) фирмы “Serva”. Концентрацию ДДБС-На определяли спектрофотометрически по полосе поглощения $\lambda = 260$ нм ($\varepsilon = 420$). Измерения проводили на спектрофотометре “Hitachi 150-20” (Япония).

Комплексы дендример–ПАВ получали смешением эквимольных количеств разбавленных (0.01 моль/л) бессолевых водных растворов протонированных полипропиленовых дендримеров (DAB-dendr- $(\text{NH}_2)_x\text{HCl}$) и водных растворов анионных ПАВ – ДДБС-На или ТДС-На с концентрацией 0.01–0.001 моль/л. Полученные дисперсии комплексов центрифугировали при скорости вращения ротора 15000 об/мин в течение 15 мин (центрифуга Eppendorf Centrifuge 5417 C), осадки промывали небольшим количеством дистиллированной воды, центрифугировали и высушивали на воздухе.

Рентгеновские измерения в больших и малых углах проводили на дифрактометре URD-6 с использованием монохроматизированного излучения $\text{CuK}\alpha$ с $\lambda = 1.54$ Å. Межплоскостные расстояния рассчитывали по уравнению Вульфа–Брэгга $d = \lambda/2\sin\theta$ (θ – угол рассеяния).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кривые турбидиметрического титрования растворов DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl и DAB-dendr-(NH₂)₆₄HCl додецилбензосульфатом натрия. Результаты приведены в терминах зависимости оптической плотности *A* от состава смеси $Z = [\text{ДДБС-Na}]/[\text{DAB-dendr-(NH}_2)_x\text{HCl}]$, где [ДДБС-Na] и [DAB-dendr-(NH₂)_xHCl] – мольные концентрации ПАВ и дендримера.

Видно, что добавление анионного ПАВ к раствору полностью протонированного дендримера сопровождается прогрессивным помутнением раствора. Это свидетельствует об образовании не растворимого в воде коллоидно-дисперсного комплекса DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ДДБС-Na. Максимум мутности наблюдается при эквимольном соотношении противоположно заряженных аминогрупп дендримера и сульфатных групп ПАВ ($Z = 1$). В случае высших поколений DAB-dendr-(NH₂)_xHCl ($x = 32$ и 64) при $Z = 1$ происходит коагуляция коллоидного комплекса, выпадение осадка и соответственно просветление супернатанта. В случае низших поколений дендримера ($x = 4, 8$ и 16) мутность раствора при $Z \geq 1$ практически не изменяется. Аналогичные результаты были получены и для системы DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ТДС-Na. Экспериментальные данные позволяют считать, что при смешении эквимольных количеств противоположно заряженных DAB-dendr-(NH₂)_xHCl первой–пятой поколений и анионных ПАВ в водных растворах образуются стехиометричные комплексы, включающие эквимольные количества компонентов. О полноте взаимодействия свидетельствует и тот факт, что измеренное методом УФ-спектрофотометрии после центрифугирования водной дисперсии комплекса количество ДДБС-Na в прозрачном супернатанте не превышает 1 мол. % от исходного количества ПАВ в системе. Отсутствие свободного DAB-dendr-(NH₂)_xHCl подтверждено потенциометрическим титрованием супернатанта. Методом argentометрического титрования оценено количество анионов Cl[–] – противоионов протонированных аминогрупп дендримера, выделившихся в окружающий раствор при образовании солевых связей между дендримером и ПАВ согласно реакциям, схематично показанным ниже на примере систем с участием ДДБС-Na:

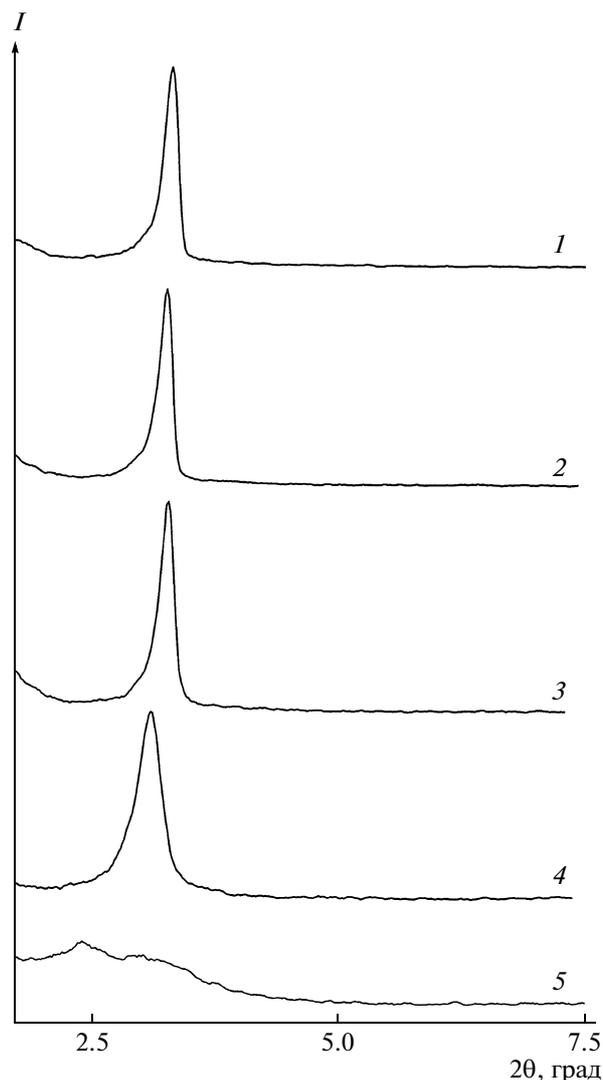
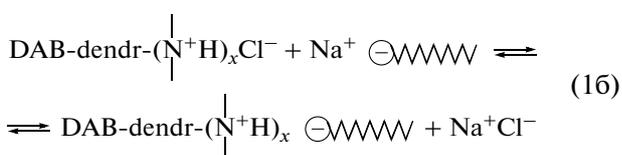
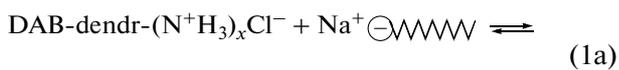


Рис. 2. Дифрактограммы воздушно-сухих комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl с ДДБС-Na. Здесь и на рис. 3, 5 и 6 номера кривых соответствуют номерам поколений дендримера.

Оказалось, что для всех изученных DAB-dendr-(NH₂)_xHCl и обоих ПАВ в маточнике, полученном после отделения осадка комплекса дендример–ПАВ, обнаруживается практически 100% анионов Cl[–]. Другими словами, в стехиометрическом комплексе DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ПАВ каждый анион ПАВ образует солевую связь с первичной или третичной аминогруппой дендримерной молекулы.

Высушенные на воздухе осадки комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ДДБС-Na и DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ТДС-Na были изучены методом РСА. На рис. 2 приведены дифрактограммы комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ДДБС-Na, а на рис. 3 – дифрактограммы комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ТДС-Na.

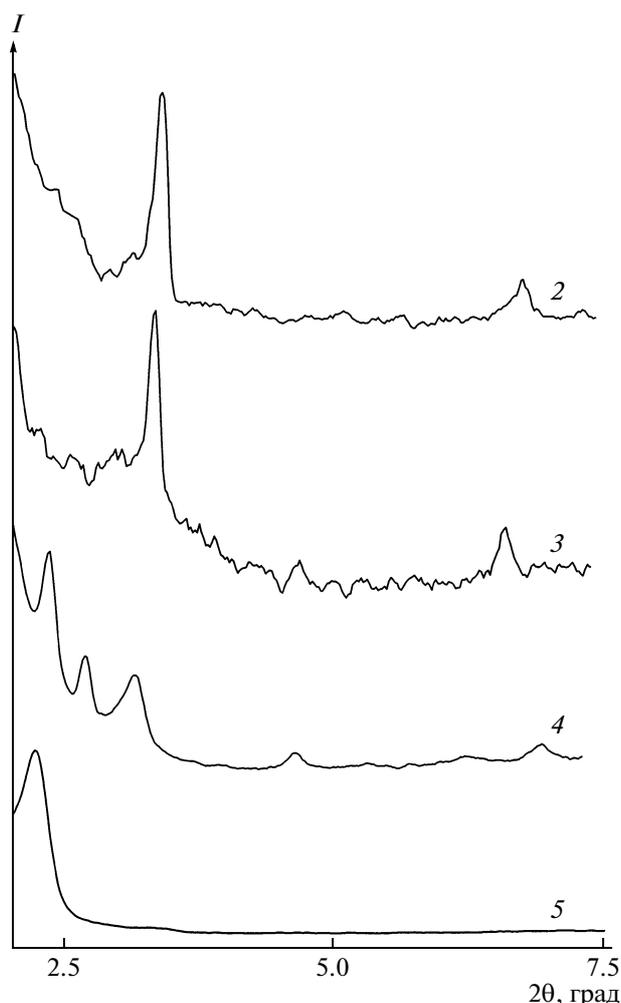


Рис. 3. Дифрактограммы воздушно-сухих комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl второй–четвертой генераций с ТДС-Na.

На дифрактограммах комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ДДБС-Na, образованных дендримерами первой–четвертой генераций (рис. 2), в малых углах наблюдается интенсивный рефлекс с межплоскостным расстоянием $d = 27.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$. При переходе к пятой генерации дендримера дифрактометрическая картина размывается – на дифрактограммах обнаруживаются широкие пики на фоне аморфного гало со средними межплоскостными расстояниями ~ 36 и $\sim 28 \text{ \AA}$.

В случае комплексов дендримера второй и третьей генераций с ТДС-Na (рис. 3) на дифрактограммах в малых углах присутствуют уже два рефлекса, соответствующие межплоскостным расстояниям $d_1 = 27.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ и $d_2 = 13.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$. Соотношение $d_1 : d_2 = 2$ указывает на ламелярную структуру комплексов. При увеличении номера генерации дендримера дифракционная картина усложняется, и в случае DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl–

ТДС-Na наряду с рефлексами, отвечающими ламелярной упаковке ПАВ, появляются дополнительные рефлексы в малоугловой области, отвечающие межплоскостным расстояниям 37 ± 1 , 32 ± 1 , 22 ± 1 , 18 ± 1 и $16 \pm 1 \text{ \AA}$. Соотношение квадратов обратных межплоскостных расстояний отвечает ряду $3 : 4 : 8 : 12 : 16$, что характерно для гранцентрированной кубической решетки. Это плотнейшая упаковка шаров с эффективным радиусом $22 \pm 1 \text{ \AA}$. Для комплекса DAB-dendr-(NH₂)₆₄HCl–ТДС-Na появляется интенсивный уширенный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 39 \AA . В больших углах для комплексов всех генераций DAB-dendr-(NH₂)_xHCl и обоих ПАВ (ДДБС-Na и ТДС-Na) наблюдается аморфное гало, отвечающее межплоскостному расстоянию $\sim 4.2 \text{ \AA}$ и свидетельствующее о наличии лишь ближнего порядка в расположении углеводородных радикалов ПАВ.

Полученные результаты позволяют заключить, что вплоть до четвертой генерации дендримера в комплексах DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ПАВ формируется ламелярная структура ПАВ. Такой же тип упаковки был установлен нами ранее для комплексов линейных и сетчатых полиаминов с анионными ПАВ в воздушно-сухом состоянии [1, 18]. Разница лишь в том, что межплоскостные расстояния для таких комплексов существенно выше, чем для изученных в данной работе дендримерных комплексов. Например, для комплекса слабо сшитого поли-N-диметил-N-этиламмоноэтилметакрилата (I) с ТДС-Na межплоскостные расстояния составляли $d_1 = 34.7 \text{ \AA}$ и $d_2 = 17.3 \text{ \AA}$. Кроме того, в комплексах слабо сшитых полиаминов с анионными ПАВ, содержащими 14 и более метиленовых групп, был обнаружен дальний порядок в расположении алифатических радикалов ПАВ. На это указывали интенсивный рефлекс в больших углах, соответствующий $d = 4.2 \text{ \AA}$, и наличие пика плавления на термограммах комплексов [1, 18].

Совершенно иная картина наблюдается в случае комплексов дендритных катионов с анионными ПАВ. В больших углах для комплексов всех генераций DAB-dendr-(NH₂)_xHCl существует аморфное гало, соответствующее межплоскостному расстоянию $\sim 4.2 \text{ \AA}$. На рис. 4 в качестве примера приведена термограмма комплекса DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl–ТДС-Na, а в табл. 1 – температура и теплота плавления для комплексов, образованных дендримерами третьей–пятой генераций и ТДС-Na. Для сравнения в этой таблице представлены также данные для комплекса I–ТДС-Na и свободного ТДС-Na.

Видно, что у всех комплексов имеется небольшой пик плавления в области $30\text{--}50^\circ\text{C}$, причем температура плавления уменьшается с увеличением номера генерации дендримера от 48°C (для

комплекса DAB-dendr-(NH₂)₁₆HCl–ТДС-Na) до 31°C (для комплекса DAB-dendr-(NH₂)₆₄HCl–ТДС-Na). В этой же области температур лежит пик плавления комплекса I–ТДС-Na, $T = 39^\circ\text{C}$. Однако в отличие от последнего теплота плавления дендримерных комплексов, уменьшающаяся с ростом номера генерации дендримера, оказывается на порядок ниже и составляет 2–5 Дж/г. Столь малые значения теплоты плавления, как и наличие аморфного гало в области 4.2 Å на дифрактограммах комплексов свидетельствуют о том, что очень малая часть метиленовых групп ПАВ встроена в кристаллическую решетку ламелей.

Указанные различия в структуре комплексов, образованных линейными и дендритными полиионами, очевидно, обусловлены особенностями структуры дендримеров. Нейтронографическими исследованиями разбавленных растворов DAB-dendr-(NH₂)_x установлено, что дендримерные молекулы можно аппроксимировать рыхлой сферой, эффективный радиус которой линейно растет с увеличением номера генерации [19]. Расчеты распределения плотности вероятности нахождения аминогрупп вдоль радиуса демонстрируют довольно однородное распределение плотности в интервале $R \leq R_g$ (R_g – радиус инерции дендримерной молекулы, полученный из нейтронографических данных) с медленным падением плотности вероятности при значениях радиуса $R > R_g$ [19, 20]. Существенно, что размер дендримерных молекул может заметно изменяться при замене растворителя [21, 22], изменении степени протонирования аминогрупп и ионной силы раствора [23], что свидетельствует о конформационной подвижности дендримерных молекул. Экспериментальные данные и теоретические расчеты для полиамидаминовых дендримеров показывают, что R_g дендримера при протонировании аминогрупп (изменении pH раствора от 12 до 3) увеличивается в 1.33 раза [23].

В последнее время появился ряд работ по изучению структуры комплексов частично протонированных полиамидаминовых и полипропилениминовых дендримеров первой–пятой генераций с противоположно заряженными ПАВ [13–15]. Интерес к такого рода системам был, в частности, вызван возможностью сравнения экспериментальных данных со структурами дендримеров с ЖК-периферией. При этом структура комплексов полностью протонированных дендримеров не затрагивалась, хотя характер изменения структуры комплексов при изменении заряда дендримерных молекул заслуживает особого внимания.

Нами также исследована структура комплексов, образующихся при взаимодействии наполовину протонированных дендримеров DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl и эквимольного количества по от-

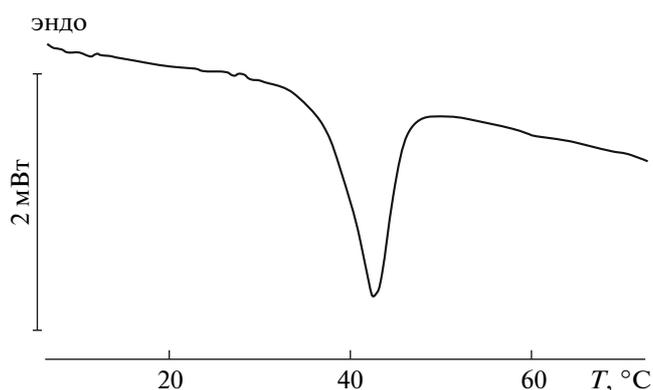


Рис. 4. Кривая ДСК сухого комплекса DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl–ТДС-Na. Скорость нагрева 10 град/мин.

ношению к заряженным аминогруппам дендримера анионного ПАВ. Смешение разбавленных водных растворов наполовину протонированных DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl с эквимольным количеством ДДБС-Na или ТДС-Na приводит к количественному осаждению комплексов DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl–ПАВ. Дисперсии комплексов центрифугировали при скорости вращения ротора 15000 об/мин в течение 15 мин (центрифуга Eppendorf Centrifuge 5417 C). Полученные осадки промывали небольшим количеством дистиллированной воды, центрифугировали и высушивали на воздухе. В таких комплексах, судя по данным потенциометрического титрования, протонированы практически только периферийные первичные аминогруппы [24, 25]. С большой долей уверенности можно полагать, что именно эти группы связаны солевыми связями с анионами ПАВ в комплексе.

На рис. 5 и 6 приведены дифрактограммы комплексов наполовину протонированных DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl с ДДБС-Na и ТДС-Na.

Таблица 1. Температура и теплота плавления сухих комплексов дендример–ТДС-Na, I–ТДС-Na и свободного ТДС-Na

Объект	$T_{\text{пл}}$, °C (±3)	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г (±5)
DAB-dendr-(NH ₂) ₁₆ HCl–ТДС-Na	48	5
DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂ HCl–ТДС-Na	41	4
DAB-dendr-(NH ₂) ₆₄ HCl–ТДС-Na	31	2
DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂ 0.5HCl–ТДС-Na	39	23
DAB-dendr-(NH ₂) ₆₄ 0.5HCl–ТДС-Na	38	19
I–ТДС-Na [1]	39	35
ТДС-Na	100, 185	4, 3

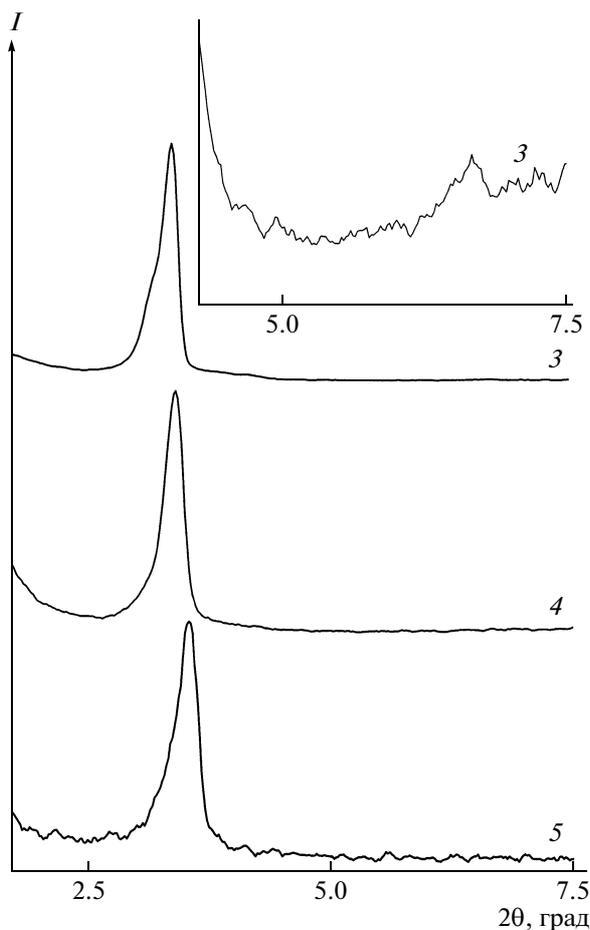


Рис. 5. Дифрактограммы воздушно-сухих комплексов DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl третьей–пятой генераций с ДДБС-Na. На вставке в увеличенном масштабе показан второй порядок отражения для комплекса DAB-dendr-(NH₂)₁₆0.5HCl–ДДБС-Na.

Видно, что комплексы DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl–ДДБС-Na и DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl–ТДС-Na сохраняют ламелярную структуру: на дифрактограммах обнаруживаются отчетливые рефлексы с межплоскостными расстояниями $d_1 = 26 \pm 2 \text{ \AA}$ и $d_2 = 13 \pm 2 \text{ \AA}$, которые в пределах ошибки измерения совпадают с межплоскостными расстояниями для комплексов, образованных соответствующими полностью протонированными дендримерами. В случае комплексов DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl–ДДБС-Na вторые порядки отражения заметны в увеличенном масштабе (в качестве примера на вставке рис. 5 показан участок дифрактограммы комплекса DAB-dendr-(NH₂)₁₆0.5HCl–ДДБС-Na). При этом в отличие от полностью протонированных дендримеров достаточно интенсивные рефлексы наблюдаются также для комплексов дендримеров высших генераций DAB-dendr-(NH₂)₆₄0.5HCl–ДДБС-Na и DAB-dendr-(NH₂)₃₂0.5HCl–ТДС-Na

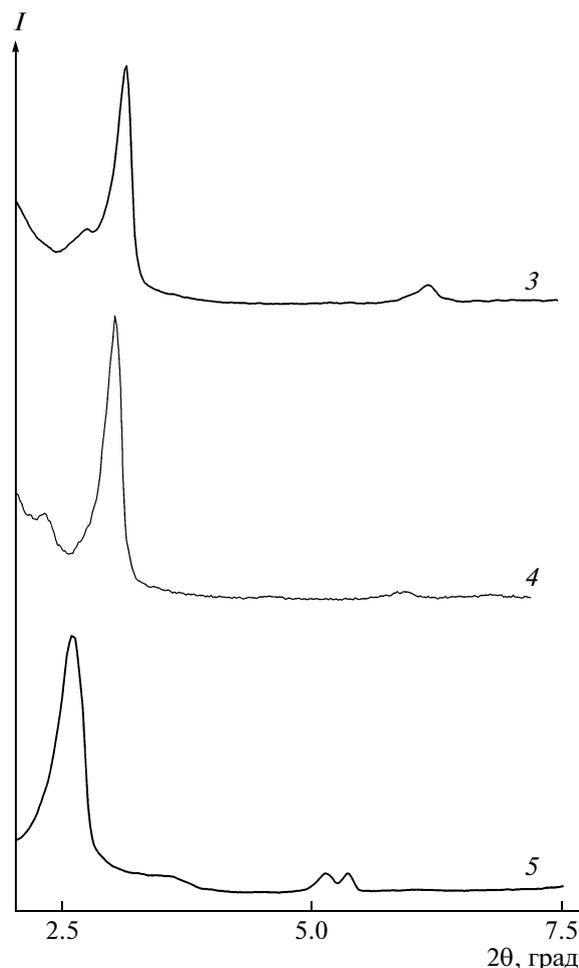


Рис. 6. Дифрактограммы воздушно-сухих комплексов DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl третьей–пятой генераций с ТДС-Na.

(ср. рис. 2 и рис. 5, рис. 3 и рис. 6). Для комплекса частично протонированного дендримера пятой генерации DAB-dendr-(NH₂)₆₄0.5HCl–ТДС-Na дифракционная картина близка к таковой для полностью протонированного дендримера четвертой генерации. Таким образом, как и для полностью протонированных дендримеров, в структурах комплексов наполовину протонированных дендримеров наблюдаются те же полиморфные превращения, но они сдвинуты в область более высоких генераций дендримеров.

Образование более упорядоченной структуры комплексов дендримеров высших генераций и ПАВ с меньшим зарядом дендритного поликатиона подтверждается и данными ДСК. В табл. 1 приведены значения температуры и теплоты плавления комплексов наполовину протонированных дендримеров четвертой и пятой генераций с ТДС-Na.

Из табл. 1 видно, что температуры плавления комплексов полностью и частично протонированных дендримеров с ТДС-Na практически совпадают, однако с уменьшением заряда дендримера теплота плавления комплексов возрастает почти на порядок. Это свидетельствует о более плотной упаковке алифатических цепей ПАВ в таких комплексах.

Похожую картину рентгеновского рассеяния наблюдали в работах [13, 14] для комплексов частично протонированных полипропилениминовых дендримеров, в которых заряжены главным образом первичные периферийные аминогруппы, с солями жирных карбоновых кислот с числом углеродных атомов в углеводородном радикале $n = 10, 14$ и 18 . Параметр ламели комплексов DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl с ТДС-Na в случае дендримеров второй–четвертой генераций в пределах ошибки эксперимента не изменяется с ростом номера генерации и совпадает с полученным нами значением. Для комплекса пятой генерации дендримера была установлена колончатая гексагональная структура с диаметром ~ 33 Å. Авторами предложены модели структуры таких комплексов: колончатая цилиндрическая структура для ламелярных комплексов и колончатая гексагональная структура. К сожалению, предлагая эти структуры, авторы [13, 14] не сопоставляют их с экспериментально установленными параметрами строения дендримерных молекул, полученных, в частности, из данных нейтронографии [19]. Поэтому анализ предложенных формализованных структур нуждается в дополнительных исследованиях.

Как было указано ранее, дендримеры можно представить в виде весьма рыхлых, конформационно подвижных макромолекул. Так, полипропилениминовые дендримеры вплоть до пятой генерации проницаемы по отношению к низко- и высокомолекулярным соединениям. Исследование взаимодействий DAB-dendr-(NH₂)_xHCl с высокомолекулярными полиакрилатом и полистиролсульфонатом натрия показало, что не только первичные поверхностные, но и внутренние третичные аминогруппы дендримера образуют солевые связи с противоположно заряженными звеньями полианионов [26, 27]. То же самое справедливо и для комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ПАВ, т.е. анионы ПАВ также могут внедряться внутрь дендримерной молекулы, образуя солевые связи с ее положительно заряженными аминогруппами. Это было показано нами методом аргентометрии и согласуется с результатами теоретического моделирования дендримерных молекул в разбавленных растворах, указывающими на наличие значительного свободного пространства в молекуле, которое составляет до 70% от полного объема

дендримерной молекулы [22]. Такой свободный объем по нашим оценкам достаточен, чтобы молекулы ПАВ, используемых в данной работе, могли разместиться внутри молекулы дендримера с образованием комплекса стехиометрического состава. Иными словами, дендритный поликатион можно рассматривать подобно растворителю как некую среду, в которую погружены анионы ПАВ, включенные в состав ионных пар с протонированными аминогруппами дендримера.

Естественно полагать, что упаковка алифатических радикалов ПАВ, погруженных внутрь дендримерной молекулы, не может быть строго упорядоченной и плотной, поскольку этому препятствует как скелет дендритного поликатиона, так и заданное солевыми связями распределение сульфонатных групп ПАВ. Данное обстоятельство приводит к уширению и размыванию рефлексов, отвечающих ламелярной структуре комплексов, с ростом генерации дендримера (рис. 2).

Чтобы понять причины структурных превращений комплексов дендример–ПАВ и влияние генерации дендримера на структурообразование в таких системах, полезно обратиться к работам по моделированию структуры дендримеров [19, 20, 22]. Из них следует, что молекулы дендримеров низших генераций вплоть до третьей можно представить скорее как двумерные структурные образования, в то время как молекулы четвертой и в большей степени пятой генераций дендримера уже нужно отнести к трехмерным структурам.

Из приведенных соображений и наших данных по рентгеновскому рассеянию видно, что до четвертой генерации дендримера основной вклад в формирование ламелярной структуры вносят участки алифатических радикалов ПАВ, находящиеся за пределами молекулы дендримера, которая может быть представлена в виде неправильного диска с толщиной, увеличивающейся с ростом номера генерации. Это схематически изображено на рис. 7а. В рассматриваемом случае дендримеров низших генераций ламелярная структура ПАВ, включенного в комплекс полностью протонированного дендримера, должна быть менее упорядоченной, чем у комплекса, образованного частично протонированным дендримером. Такое различие можно объяснить тем, что при частичном протонировании дендримера число ионов ПАВ, присоединенных к дендримерной молекуле, вдвое меньше, и у них больше возможностей упаковаться наилучшим образом в ламели, не мешая друг другу. При этом должна возникать двуслойная упаковка ПАВ в ламели, поскольку поперечное сечение молекулы ПАВ близко к площади дискообразной молекулы

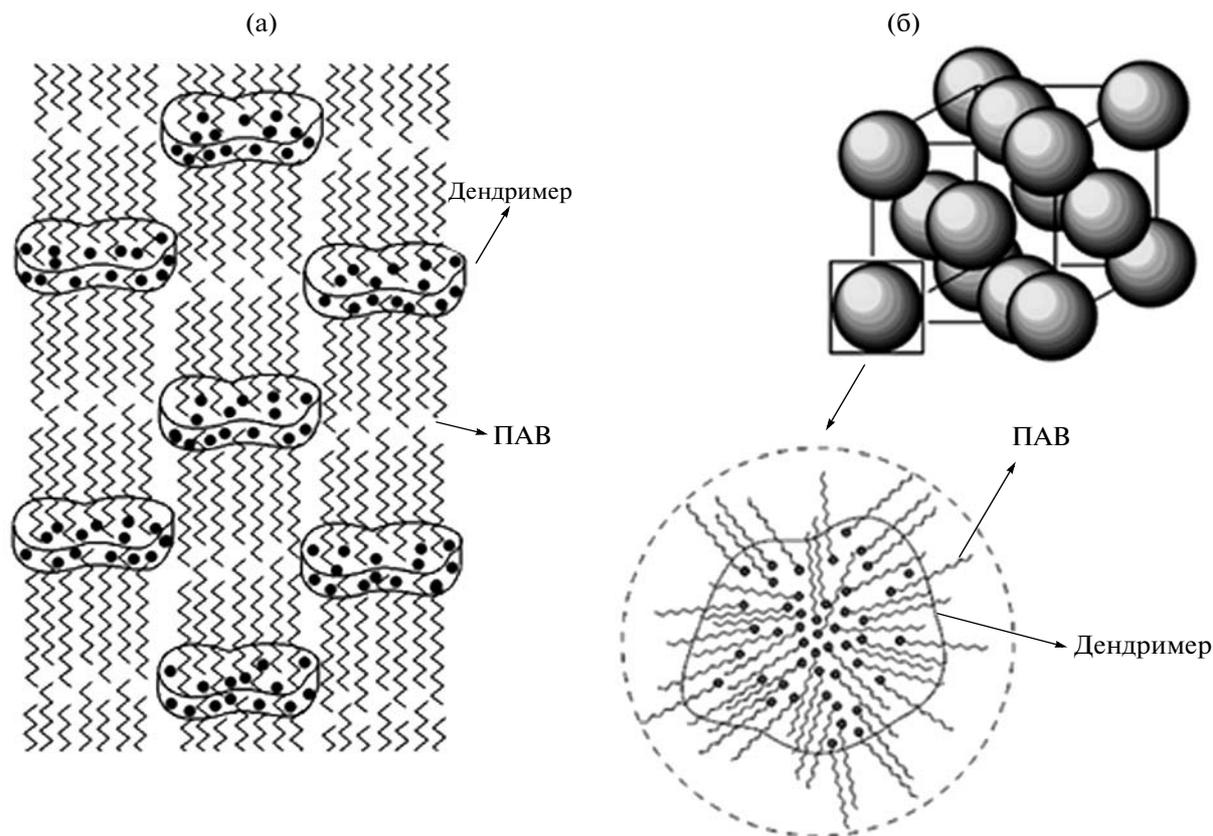


Рис. 7. Модели структуры комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl-ПАВ и DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl-ПАВ: а – вторая и третья генерации дендримеров, б – четвертая и пятая генерации дендримеров.

дендримера, приходящейся на один ион ПАВ, связанный солевой связью с дендримером, для полностью протонированного дендримера. Совпадение толщины ламели для комплексов с дендримерами второй и третьей генераций возможно, если эти двуслойные упаковки ПАВ, свя-

занных с дендримером, статистически произвольно сдвинуты относительно друг друга в направлении, перпендикулярном ламели, как показано на рис. 7а. В этом случае параметр ламели должен быть $\geq 3L/2$, согласно работе [28].

Таблица 2. Эффективный радиус дендримерных молекул и длина алифатических радикалов ПАВ

Молекула	$R_{эф}, \text{Å}$	$*L, \text{Å}$
DAB-dendr-(NH ₂) ₈	7.6	—
DAB-dendr-(NH ₂) ₁₆	10.1	—
DAB-dendr-(NH ₂) ₃₂	12.9	—
DAB-dendr-(NH ₂) ₆₄	15.9	—
ДДБС-Na	—	19.00
ТДС-Na	—	19.05

* Значения L рассчитывали для ТДС-Na как $L = (n + 1) \times 1.27$, где n – число групп CH₂ в молекуле ПАВ, а в случае ДДБС-Na добавляли длину бензольного кольца.

В табл. 2 даны литературные значения эффективных радиусов молекул полностью протонированных DAB-dendr-(NH₂)_xHCl $R_{эф}$ [19] и рассчитанная длина углеводородных радикалов L ДДБС-Na и ТДС-Na в *транс*-конформации.

Исходя из приведенных выше соображений эффективный параметр (толщина) ламели должен быть близок к $(19.5 + 39)/2 \text{ Å} \approx 28 \text{ Å}$, что в пределах ошибки совпадает со значениями параметров ламели, полученными из наших рентгеновских дифрактограмм.

При переходе к дендримерам четвертой и пятой генераций мы уже имеем дело с трехмерной молекулой, и все большая часть алифатических радикалов ПАВ в комплексе оказывается внутри такой молекулы. Это, с одной стороны, способствует разупорядочению ламелярной упаковки ПАВ, а с другой – формированию новой структуры комплексов. Отмеченные изменения проявля-

ются в дифракционной картине комплексов DAB-dendr-(NH₂)₃₂HCl–ТДС-Na и DAB-dendr-(NH₂)₆₄0.5HCl–ТДС-Na (рис. 3, кривая 4 и рис. 6, кривая 5). Данные комплексы образуют кубическую гранцентрированную решетку, соответствующую плотнейшей упаковке шаров с эффективным радиусом $22 \pm 2 \text{ \AA}$ (рис. 7б). Указанный размер включает радиус самой дендримерной молекулы и толщину “опушки”, создаваемой ионами ПАВ. Радиус шаров на рис. 7б соответствует эффективному радиусу дендримера без этой “опушки”, поэтому шары не соприкасаются. Для комплексов DAB-dendr-(NH₂)₆₄HCl–ТДС-Na и DAB-dendr-(NH₂)₆₄HCl–ДДБС-Na эффективный радиус комплексных молекул становится еще больше и происходит перекрывание “опушек”, что приводит к размыванию собственно структуры плотнейшей упаковки шаров, и на дифрактограммах рис. 2 (кривая 5) и рис. 3 (кривая 5) появляются рефлексы, соответствующие расстоянию между комплексными молекулами. Такая структура комплексов отражает соотношение между размерами дендримерных молекул и характерной длиной алифатических радикалов ПАВ. Когда они становятся близкими, разрушается упорядоченная ламелярная упаковка ПАВ вследствие ослабления корреляции в положениях алифатических радикалов ПАВ, что в свою очередь обусловлено ограничениями, накладываемыми внутренней частью дендримерной молекулы на взаимное расположение радикалов ПАВ, а также стремлением трехмерных комплексных дендримерных молекул плотно упаковаться.

Модели структуры комплексов DAB-dendr-(NH₂)_xHCl–ПАВ и DAB-dendr-(NH₂)_x0.5HCl–ПАВ, показанные на рис. 7, предложены на основании полученных нами рентгеновских дифрактограмм, данных ДСК и изложенных выше соображений.

В настоящей работе рассмотрены комплексные системы дендример–ПАВ, каждый из компонентов которых склонен к самоорганизации как в растворах, так и в твердом состоянии. В структуре таких систем в твердом состоянии обнаруживаются мотивы, характерные как для упаковки ПАВ, так и для упаковки дендримеров, причем в зависимости от номера генерации дендримера превалирует тот или иной тип упаковки. Иными словами, в изученных системах отчетливо обнаруживается эффект взаимного влияния характера упорядочения ПАВ и дендримеров на структуру образуемых ими комплексов. Для дендримеров низших генераций доминирующей является ламелярная упаковка ПАВ, в то время как для дендримеров высших генераций ламелярная структура сильно нарушается или вовсе пропадает. В последнем случае доминирует упаковка, характерная для компактных молекул дендримеров,

обнаруженная нами ранее для комплексных полипропилениминовых дендримеров [29]. Эта упаковка может быть отнесена к нарушенной плотной упаковке шарообразных комплексных частиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Khandurina Y.V., Novoskoltseva O.A. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 126. P. 79.
2. Antonietti M., Conrad J., Thunemann A. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 21. P. 6007.
3. Ruokolainen J., Tanner J., ten Brinke G., Ikkala O., Torkkeli M., Serimaa R. // *Macromolecules.* 1995. V. 28. № 23. P. 7779.
4. Kogej K., Evmenenko G., Theunissen E., Berghmans H., Reynaers H. // *Langmuir.* 2001. V. 17. № 11. P. 3175.
5. Merta J., Torkkeli M., Ikonen T., Serimaa R., Stenius P. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. № 9. P. 2937.
6. Bergstrom M., Kjellin U.R.M., Craesson P.M., Pedersen J.S., Nielsen M.M. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 44. P. 11412.
7. Sokolov E., Jen F., Khokhlov A., Grinberg V.Y., Chu D. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. № 37. P. 7091.
8. Kogej K., Theunissen E., Reynaers H. // *Langmuir.* 2002. V. 18. № 23. P. 8799.
9. Pispas S. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 6. P. 2649.
10. Wesley R.D., Dreiss C.A., Cosgrove T., Armes S.P., Thompson L., Baines F.L., Billingham N.S. // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 11. P. 4856.
11. Pyshkina O.A., Sergeev V.G., Zezin A.B., Kabanov V.A., Gage D., Cohen Stuart M.A. // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 6. P. 2000.
12. Khandurina Y.V., Alexeev V.L., Evmenenko G.A., Dembo A.T., Rogacheva V.B., Zezin A.B. // *J. phys. II France.* 1995. V. 5. № 3. P. 337.
13. Martin-Rapun R., Marcos M., Omenat A., Barbera J., Romero P., Serrano J.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 20. P. 7397.
14. Marcos M., Martin-Rapun R., Omenat A., Barbera J., Serrano J.L. // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 5. P. 1206.
15. Canilho N., Kasemi E., Schluter A.D., Mezzenga R. // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 8. P. 2822.
16. Ponomarenko A., Agina E.V., Richardson R.M., Shibaev V.P. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2001. V. 364. P. 93.
17. de Brabander E.M.M., Brackman J., Mure-Mak M., de Man H., Hogeweg M., Keulen J., Scherrenberg R., Cousens B., Mengerling Y., van der Wal S.J. // *Macromol. Symp.* 1996. V. 102. P. 9.

18. *Рогачева В.Б., Новоскольцева О.А., Хандурина Ю.В., Сульянов С.Н., Зезин А.Б.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1997. Т. 38. № 6. С. 363.
19. *Scherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edouard G., Brackman J., de Brabander E.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
20. *Mansfield M.L., Klushin L.I.* // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4262.
21. *Topp A., Bauer B.J., Tomalia D.A., Amis E.J.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 21. P. 7232.
22. *Topp A., Bauer B.J., Prosa T.J., Scherrenberg R., Amis E.J.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 26. P. 8923.
23. *Maiti P.K., Goddard III W.A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 51. P. 25628.
24. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansokhova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J.* // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 15. P. 5142.
25. *Koper G.J.M., van Genderen M.H.P., Elissen-Roman C., Baars M.W.P.L., Meijer E.W., Borkovec M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. № 28. P. 6512.
26. *Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansokhova M.F., Joosten J.G.H., Brackman J.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.
27. *Панова Т.В., Быкова Е.В., Рогачева В.Б., Joosten J., Brackman J., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед. А*. 2004. Т. 46. № 5. С. 783.
28. *Вайштейн Б.К.* Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: АН СССР, 1963.
29. *Панова Т.В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2005.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ АНИОНАКТИВНОГО ЭМУЛЬГАТОРА НА СТРУКТУРУ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

© 2010 г. Л. В. Соколова*, Е. В. Матухина**

* Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

** Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, ул. М. Пироговская, 1

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.

Принята в печать 09.09.2009 г.

С помощью методов РСА и ТМА показано, что ПАВ – алкилсульфонат натрия (C_{15}) образует одну из двух своих ЖК-структур (отличающуюся наименьшей слоевой периодичностью) в бутадиен-нитрильных эластомерах с разным содержанием звеньев акрилонитрила. При этом ПАВ выполняет роль структурного пластификатора, способствуя более полному селективному сегрегированию микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена и особенно последовательностей чередующихся *транс*-1,4-звеньев бутадиена и акрилонитрила.

Макромолекулы бутадиен-нитрильных эластомеров (СКН) при небольшом содержании акрилонитрильных (АН) звеньев представляют собой микроблоки *транс*-1,4-звеньев бутадиена и короткие участки чередующихся *транс*-1,4-звеньев бутадиена и АН-звеньев [1, 2]. По мере увеличения содержания АН-звеньев до 40 мас. % размер участков с чередующимися звеньями увеличивается, а бутадиеновые микроблоки становятся более короткими, и при содержании АН-звеньев 40–50 мас. % макромолекулы состоят преимущественно из чередующихся звеньев. Внутримолекулярный характер некоторых химических реакций СКН свидетельствует о наличии в макромолекулах некоторого количества расположенных рядом АН-звеньев [3]. На основании анализа температурных зависимостей интенсивности ИК-полос поглощения СКН [4], данных диффузионного метода [5, 6] и ТМА [7] было высказано положение о возможности селективного сегрегирования микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена и последовательностей чередующихся звеньев в силу различия в их геометрическом и химическом строении, приводящего к формированию упорядоченных образований двух типов, что позднее было подтверждено данными РСА [8].

Цель настоящей работы – рассмотрение особенностей структуры бутадиен-нитрильных эластомеров после введения анионноактивного эмульгатора, а также ее взаимосвязи с рядом физико-механических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали СКН с разным содержанием АН-звеньев: СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Изомерный состав бутадиеновой части сополимеров, определенный методом ИК-спектроскопии, приведен в таблице в работе [8]. Бутадиеновая часть всех СКН отличается высоким содержанием *транс*-1,4-звеньев бутадиена. Для СКН-18 характерно наибольшее содержание 1,2-звеньев (8.2%), а для СКН-40 – *цис*-1,4-звеньев (9.7%). Вискозиметрическая ММ сополимеров составляла $\sim 3 \times 10^5$. Исследованные эластомеры, согласно полученным дифрактограммам, не содержали эмульгатор в количестве, заметном для РСА. Водную дисперсию эмульгатора – алкилсульфоната натрия (C_{15}) (содержание воды 30 мас. %) вводили в эластомеры в количестве 2 мас. ч. на микровальцах.

Дифрактограммы полимеров в малых и больших углах регистрировали в режиме на пропускание на приборе ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр). Термограммы ДСК получены на микрокалориметре Mettler-Toledo-822e. Скорость сканирования 10 град/мин. Калибровка прибора по индию.

Кривые ТМА записывали на приборе УИП-70 в режиме импульсного нагружения. Периодически прикладываемое напряжение составляло 100 кПа и действовало в течение 8 с с периодичностью 2 мин при поддержании постоянного напряжения, равного 0.8 кПа. Скорость нагревания образца полимера 1.25 град/мин. Такой способ регистрации термомеханических кривых позволяет получать информацию о природе деформации полимера в любой температурной точке [9]:

E-mail: sokolova_mchti@mail.ru (Соколова Людмила Витальевна).

обратимой и необратимой (остаточной) составляющих деформации за время импульса нагружения, а также накоплении остаточных деформаций (суммарной необратимой деформации) при последовательных циклах нагружение–разгрузка.

Образцы для ТМА получали прессованием под давлением 200 МПа при 100°C в течение 60 мин с последующим охлаждением в прессе. Выбор температуры отжига образцов обусловлен тем, что в этой температурной области ранее наблюдали наиболее резкое уменьшение интенсивности ряда ИК-полос поглощения СКН [4], аномальное изменение их диффузионных параметров [5, 6] и реологических свойств [10], а также фрикционных свойств [11], вязкости ползучести [12], долговечности, разрывного напряжения [13] и динамической прочности серных вулканизатов [14], уменьшение модулей и увеличение прочности при растяжении радиационных вулканизатов на основе СКН [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале остановимся на кратком рассмотрении ранее полученных данных РСА, позволивших оценить структурные особенности исходных СКН [8]. Дифрактограммы исследованных СКН содержат асимметричные кривые распределения интенсивности аморфного рассеяния, вытянутые в сторону больших углов. Асимметрия кривых распределения интенсивности аморфного рассеяния увеличивается с ростом содержания АН-звеньев в СКН. Максимум кривой распределения интенсивности аморфного рассеяния также смещается с ростом содержания АН-звеньев от 19.2° (СКН-18) и 18.8° (СКН-26) до 18.0° для СКН-40. Систематический сдвиг максимума кривой распределения интенсивности аморфного рассеяния с повышением содержания АН-звеньев в СКН объясняется увеличением среднестатистических межмолекулярных расстояний L в сополимере как следствие присутствия в АН-звеньях объемной боковой функциональной группы CN. Однако эта зависимость имеет нелинейный характер, как и в случае бутадиен-нитрильных эластомеров марки БНКС [8], причем в последних значения L больше несмотря на такое же содержание АН-звеньев и ММ.

Предварительный отжиг при 100°C в прессе влияет на структурные характеристики эластомеров. Причина выбора температуры отжига рассмотрена выше в экспериментальной части. Методом РСА было зафиксировано смещение углового положения максимума кривой распределения интенсивности аморфного рассеяния с 19.2° до 18.8° для СКН-18 и с 18.0° до 18.7° для СКН-40, а в случае СКН-26 оно не изменилось,

т.е. разрыхление плотности упаковки макромолекул СКН-18 и уплотнение макромолекул СКН-40 вследствие отжига. Эти данные соответствуют результатам диффузионного метода [5], согласно которым плотность упаковки макромолекул СКН при такой термообработке меняется неодинаково. Примененный режим отжига способствует заметному увеличению макроскопической плотности всех СКН: до 0.9536 для СКН-18 (на 0.85%), до 0.9775 – СКН-26 (на 0.7%), до 1.0445 г/см³ для СКН-40 (на 4.5%) [5] и отражается на существенном изменении физико-механических свойств вулканизатов на их основе [11–15]. Отжиг эластомеров БНКС в аналогичных условиях приводит к иным изменениям значений L [8].

Этот, на первый взгляд, противоречивый результат подтверждает ранее выдвинутые положения о неоднородной структуре СКН. Действительно, как отмечалось выше, разные по природе последовательности звеньев СКН селективно сегрегируют и образуют два типа упорядоченных образований разного, но малого размера, наличие которых в большом числе может вызывать разрыхление упаковки фрагментов цепей в неупорядоченной части СКН. Приведенные данные об изменении углового положения максимума кривых распределения интенсивности аморфного рассеяния и макроскопической плотности СКН-40 при отжиге не только подтверждают результаты, полученные диффузионным методом [5], о значительной доле упорядоченных образований в нем, но и свидетельствуют о наибольшем разрыхлении его неупорядоченной части. После отжига в прессе при 100°C размер и/или количество упорядоченных образований последовательностей чередующихся звеньев увеличивается вследствие возрастания локальной подвижности этих фрагментов макромолекул (T_c ПАН ~ 100°C) и частичного распада упорядоченных образований микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена как менее устойчивых (согласно данным ИК-спектроскопии и диффузионного метода [4–7, 16]). При таком изменении структуры неупорядоченная часть СКН-40 уплотняется в процессе отжига. В случае СКН-18 в силу более высокого содержания бутадиеновых звеньев при термообработке распадается больше упорядоченных образований таких звеньев, а дополнительно формируется меньше упорядоченных образований последовательностями чередующихся звеньев, чем в СКН-40, поскольку содержание АН-звеньев ниже. В связи с этим разрыхленность неупорядоченной части СКН-18 во время отжига в прессе возрастает в отличие от СКН-40, что проявляется в смещении положения максимума аморфного гало в сторону меньших углов при одновременном увеличении макроскопической плотности.

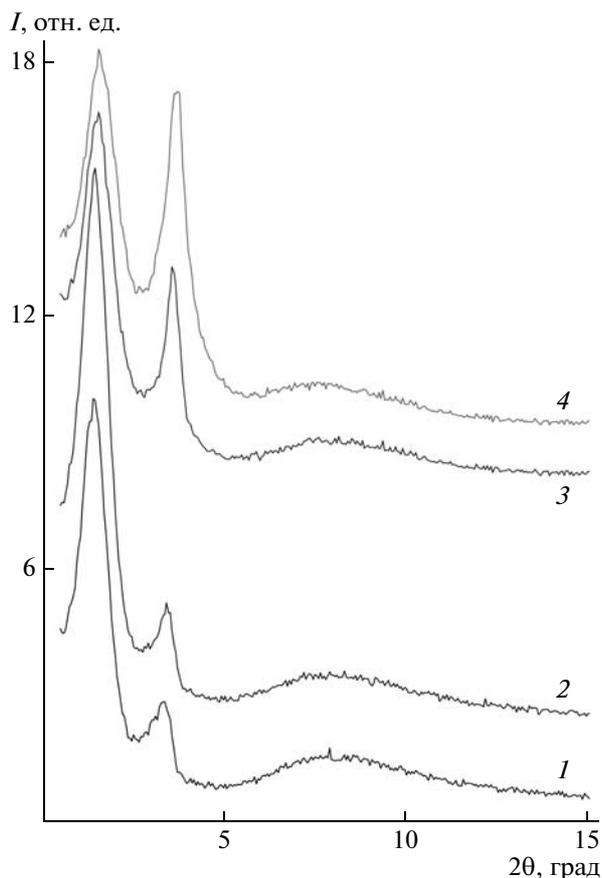


Рис. 1. Дифрактограммы свежеприготовленной водной дисперсии ПАВ, полученные при 20 (1), 122 (2), 136 (3) и 168°C (4) в процессе ступенчатого нагревания.

Для подтверждения выдвинутых положений о характере неоднородной структуры СКН и ее зависимости от содержания АН-звеньев и температуры термообработки в качестве зонда во все исследованные СКН было введено ПАВ. Использовали ПАВ, которое в водной дисперсии существует в ЖК-состоянии. На это указывает его дифрактограмма, которая содержит два малоугловых рефлекса при 1.49° и 3.36° , что типично для слоевых ЖК-структур разного типа. Однако данные рефлексы не являются порядками отражения от одной упорядоченной плоскости, а соответствуют различным периодичностям 59 и 26 Å. В пользу такого вывода свидетельствуют данные РСА (рис. 1) и ДСК (рис. 2).

В свежеприготовленной водной дисперсии интенсивность I первого рефлекса ПАВ больше, чем второго (рис. 1). По мере нагревания до 122°C интенсивность первого рефлекса дополнительно увеличивается при сохранении неизменной этой характеристики для второго рефлекса. В области $\sim 130^\circ\text{C}$ происходит перераспределение интенсивности рефлексов. Дальнейшее нагревание

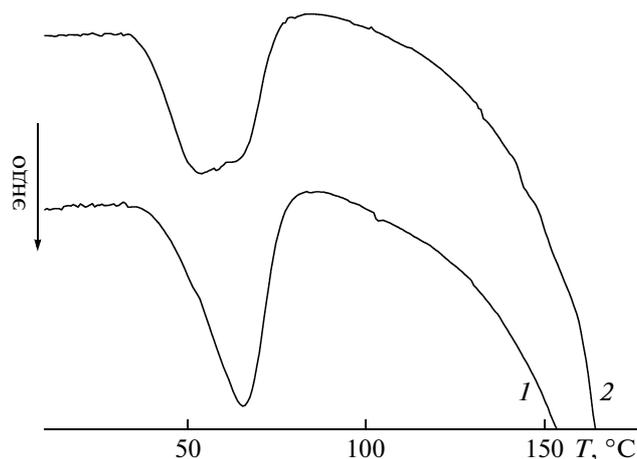


Рис. 2. Термограммы ДСК свежеприготовленной водной дисперсии ПАВ (1) и после ее длительного хранения (2).

ПАВ до 168°C сопровождается дополнительным ростом интенсивности второго рефлекса при одновременном небольшом уменьшении интенсивности первого рефлекса. Последующее нагревание до 185°C уже не влияет на интенсивность рефлексов ПАВ.

Термограмма ДСК свежеприготовленной водной дисперсии ПАВ содержит два перекрывающихся по температуре эндо-эффекта в области $45\text{--}77^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 6.7$ Дж/г). Выше 100°C регистрируется только снижение базовой линии, что связано, по-видимому, с потерей воды (рис. 2). Методом РСА не регистрируются какие-либо структурные изменения при температурах ниже 120°C , наблюдается только заметный рост интенсивности первого пика. Однако бимодальный характер перехода, установленного методом ДСК, дополнительно подтверждает наличие двух типов ЖК-структур в водной дисперсии ПАВ.

На дифрактограмме водной дисперсии ПАВ после длительного хранения интенсивность второго рефлекса (3.36°), наоборот, существенно больше, чем первого (1.49°) (рис. 3). Нагревание ПАВ до 135°C мало сказывается на величине интенсивности второго рефлекса, тогда как для первого рефлекса она заметно увеличивается. В области $155\text{--}175^\circ\text{C}$ интенсивность обоих рефлексов несколько уменьшается, и особенно рефлекса при 3.36° . При этом наблюдается смещение его углового положения до 3.64° , что указывает на увеличение слоевой периодичности этой ЖК-структуры. Таким образом, в области $20\text{--}150^\circ\text{C}$ ЖК-структура ПАВ в выдержанной длительное время водной дисперсии, ответственная за рефлекс при $2\theta = 3.36^\circ$, является термодинамически устойчивой, и именно она была далее использована в качестве зонда СКН.

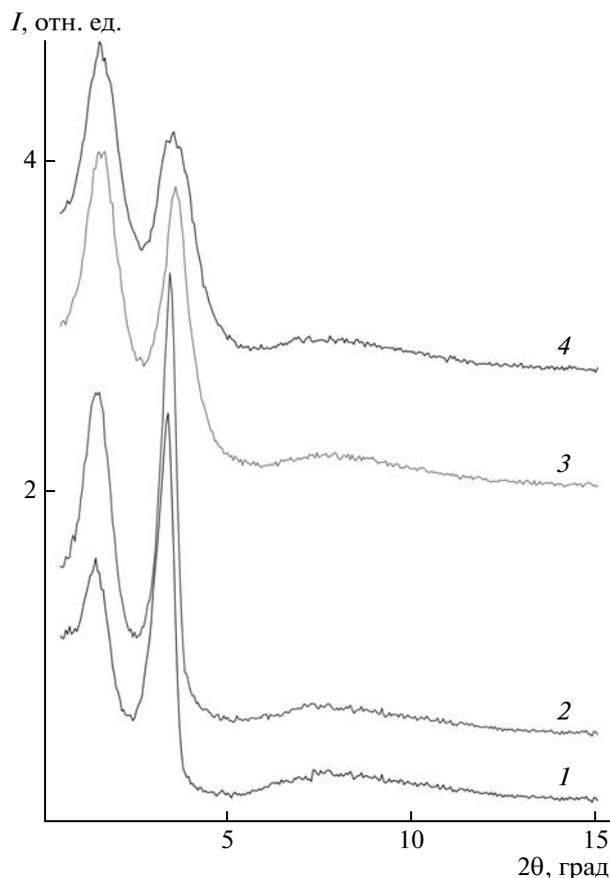


Рис. 3. Дифрактограммы водной дисперсии ПАВ после длительного хранения, полученные при 20 (1), 115 (2), 155 (3) и 175°C (4) в процессе ступенчатого нагревания.

С введением водной дисперсии ПАВ на дифрактограммах СКН проявился дополнительный рефлекс в области $2\theta = 3.36^\circ$, а в случае СКН-26 — в области $2\theta = 3.6^\circ$ (рис. 4). Положение этого рефлекса удовлетворительно совпадает с положением второго рефлекса на дифрактограммах ПАВ. Иными словами, в эластомерах ПАВ формирует лишь одну ЖК-структуру, которая характеризуется рефлексом при $2\theta = 3.36^\circ$ (далее данный рефлекс будем называть основным). Отсутствие первого рефлекса ПАВ на дифрактограммах смесей может быть следствием как изменения характера дисперсионной среды, так и наличия определенных стерических препятствий со стороны СКН, которые мешают ПАВ сформировать ЖК-структуру, ответственную за рефлекс при 1.49° . Согласно приведенным дифрактограммам, интенсивность основного рефлекса ПАВ в смесях с СКН неодинакова, несмотря на их одинаковый состав (по массе): наибольшее значение интенсивности рефлекса — в смесях с СКН-40, а наименьшее — в смесях с СКН-18. Другими словами, имеет место нелинейная зависимость интенсив-

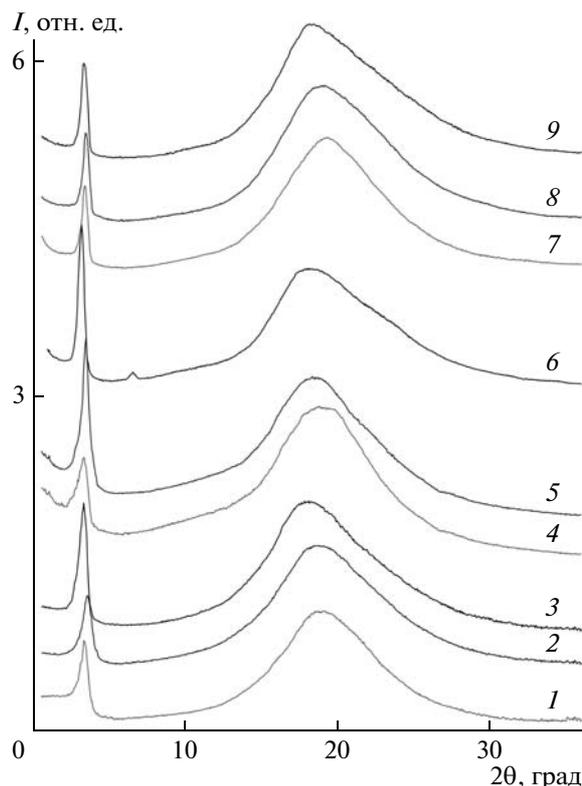


Рис. 4. Дифрактограммы СКН-18 (1, 4, 7), СКН-26 (2, 5, 8) и СКН-40 (3, 6, 9), содержащих ПАВ (1–3), и этих же смесей после предварительно отжига в прессе при 100 (4–6) и нагревания при 170°C (7–9).

ности основного рефлекса ЖК-фазы ПАВ от содержания АН-звеньев в сополимере при одинаковом составе смесей (рис. 4). При этом угловое положение максимума аморфного гало рассмотренных СКН с введением ПАВ не меняется: наименьшие значения в СКН-18, а наибольшие — в СКН-40.

Для выяснения причины изменения характера дифрактограммы ПАВ при введении его в эластомеры было проанализировано влияние нагревания смесей СКН с ПАВ на характер их дифрактограмм. Согласно данным, приведенным на рис. 5, при ступенчатом нагревании смесей одинакового состава наблюдается существенное и неодинаковое изменение интенсивности основного рефлекса ПАВ в области $\sim 100^\circ\text{C}$. В случае сополимера с высоким содержанием бутадиеновых звеньев, и особенно СКН-18, резко уменьшается интенсивность основного рефлекса ПАВ в области $\sim 100^\circ\text{C}$. Однако дальнейшее повышение температуры смеси до 132°C сопровождается увеличением интенсивности этого рефлекса ПАВ. Тем не менее, величина I рефлекса ПАВ в интервале $120\text{--}150^\circ\text{C}$ остается меньше, чем была на дифрактограммах исходных смесей. В случае СКН-40, наоборот, интенсивность основного рефлекса ПАВ суще-

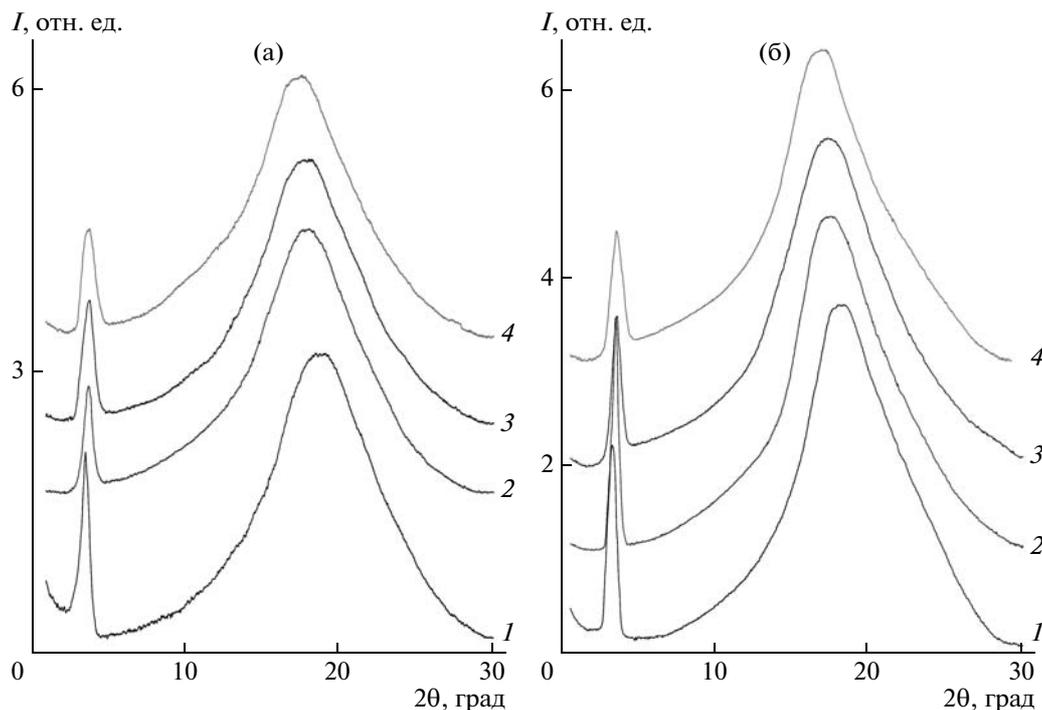


Рис. 5. Дифрактограммы СКН-26 (а) и СКН-40 (б), содержащих ПАВ, полученные при 20 (1), 108 (2), 132 (3) и 175°C (4) в процессе ступенчатого нагревания.

ственно увеличивается в области $\sim 100^\circ\text{C}$, тогда как дальнейшее повышение температуры смеси приводит к ее уменьшению (рис. 5). При этом величина I указанного рефлекса и при 148°C остается меньше, чем на дифрактограмме исходной смеси. Подчеркнем, что, согласно данным РСА (рис. 3), ЖК-структура ПАВ в интервале $20\text{--}150^\circ\text{C}$ термодинамически устойчива, т.е. резкое температурное изменение интенсивности рефлекса ПАВ в области 100°C не связано с особенностями индивидуального ПАВ, а отражает перестроение структуры СКН. Именно в области $\sim 100^\circ\text{C}$ ранее наблюдали температурный переход в СКН с разным содержанием АН-звеньев с помощью ИК-спектроскопии [4], диффузионного метода [5–7], капиллярной вискозиметрии [10] и отмечалось anomalous изменение физико-механических свойств вулканизатов на их основе [11–15].

Резкое уменьшение интенсивности основного рефлекса ПАВ на дифрактограммах его смесей с СКН-26, и особенно с СКН-18, в области $\sim 100^\circ\text{C}$ указывает на то, что создаются существенные стерические препятствия формированию ЖК-структуры ПАВ. Это возможно, если при такой термообработке повышается степень упорядоченности эластомеров вследствие дополнительного сегрегирования последовательностей чередующихся звеньев при возрастании подвижности фрагментов цепей, содержащих АН-звенья

(T_c ПАН $\sim 100^\circ\text{C}$), что в свою очередь облегчает при последующем охлаждении восстановление частично распавшихся при нагревании упорядоченных образований микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена. Согласно данным диффузионного метода и ИК-спектроскопии [16], последние полностью распадаются в СКН в области $\sim 120^\circ\text{C}$, как и в полибутадиене марки СКДЛ.

В случае СКН-40, где значения L в неупорядоченной части заметно больше, чем в остальных СКН, ПАВ легко формирует ЖК-структуру, но лишь с меньшей слоевой периодичностью, и интенсивность основного рефлекса на дифрактограмме смеси наибольшая в исследованном ряду смесей СКН с ПАВ. Однако рост степени упорядоченности СКН-40, обусловленный формированием дополнительных упорядоченных образований последовательностями чередующихся звеньев при $\sim 100^\circ\text{C}$, приводит к частичному распаду ЖК-структуры ПАВ, и интенсивность основного рефлекса уменьшается по мере нагревания. Подчеркнем, что сложное и неодинаковое изменение интенсивности рефлекса ПАВ в СКН при нагревании происходит на фоне увеличения параметра в эластомерах, о чем свидетельствует смещение максимумов кривых распределения интенсивности аморфного рассеяния в сторону меньших углов. Так, ступенчатый рост температуры $20 \rightarrow 108 \rightarrow 132 \rightarrow 175^\circ\text{C}$ вызывает более сильное смещение 2θ в случае СКН-18 ($19.2^\circ \rightarrow$

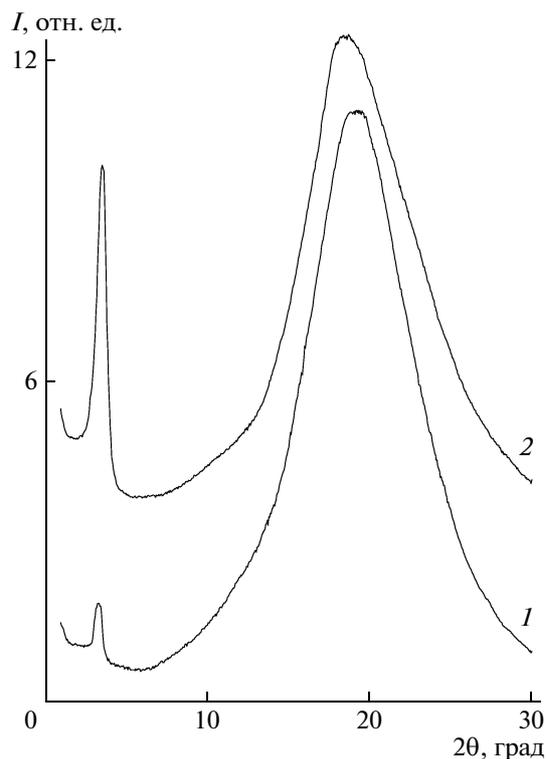


Рис. 6. Дифрактограммы СКН-18 (1) и СКН-26 (2), содержащих ПАВ, выдержанные в течение 3 месяцев при комнатной температуре после отжига в прессе при 100°C.

→ 18.4° → 18.0° → 17.6°) и СКН-26 (18.8° → 18.0° → 17.8° → 17.4°) в отличие от СКН-40 (18.2° → 17.6° → 17.5° → 17.1°). Другими словами, между плотностью упаковки макромолекул в СКН и интенсивностью основного рефлекса ПАВ обнаруживается четкая корреляция.

Для подтверждения этого положения были получены дифрактограммы смесей СКН с ПАВ после предварительного отжига в прессе при 100°C (рис. 4). Так, отжиг смесей одинакового состава при 100°C привел к увеличению интенсивности основного рефлекса ПАВ в смеси с СКН-40, и особенно с СКН-26, но к уменьшению ее в случае смеси с СКН-18. Более того, на дифрактограмме смеси СКН-40 с ПАВ проявился дополнительный рефлекс при 6.5°, а угловое положение основного рефлекса ПАВ сместилось до 3.2°. Однако нелинейный характер зависимости интенсивности основного рефлекса ПАВ от содержания АН-звеньев в сополимере сохранился. Важно подчеркнуть, что угловое положение и значение интенсивности основного рефлекса индивидуального ПАВ при нагревании в исследованном интервале температур не меняются. Что касается углового положения максимума аморфного гало, то оно не изменилось в случае СКН-18 (19.2°), но сместилось в сторону меньших углов в случае

СКН-26 (от 18.8° до 18.5°), и наоборот, в сторону больших углов в случае СКН-40 (от 18° до 18.4°). Это означает, что отжиг в присутствии ПАВ привел к разрыхлению плотности упаковки макромолекул СКН-26, но уплотнению СКН-40. Зависимость степени асимметрии аморфного гало СКН от содержания АН-звеньев с введением ПАВ сохранилась.

Таким образом, согласно полученным дифрактограммам смесей (рис. 4), отжиг в прессе при 100°C в присутствии ПАВ привел к формированию структуры СКН-40 и СКН-26 с практически одинаковыми значениями L , но заметно большими, чем в СКН-18. При этом интенсивность основного рефлекса ПАВ в смесях с СКН-18 наименьшая. Очевидно, наиболее высокая плотность упаковки макромолекул СКН-18 создает наибольшие стерические препятствия формированию ЖК-структуры ПАВ. О существенно более рыхлой неупорядоченной части СКН-26 и СКН-40 свидетельствует не только угловое положение максимума аморфного гало, но и большее значение интенсивности основного рефлекса ПАВ.

Сопоставление дифрактограмм исходных СКН и их смесей с ПАВ до и после отжига при 100°C показывает, что ПАВ не остается индифферентным к процессу изменения структурной организации эластомеров во время отжига. Так, СКН-18 во время отжига в присутствии ПАВ не разрыхляется, как в случае исходного эластомера ($2\theta = 19.2^\circ$ вместо 18.8°) в отличие от смеси СКН-26 + ПАВ. В случае СКН-40 отжиг в присутствии ПАВ приводит к меньшему уплотнению, чем в исходном эластомере ($2\theta = 18.4^\circ$ вместо 18.7°).

Интересно, что продолжительное выдерживание исследованных образцов смесей (в течение 3 месяцев) при комнатной температуре после отжига при 100°C вызвало изменение интенсивности основного рефлекса ПАВ на дифрактограммах исследованных смесей. Видно (рис. 4 и 6), что интенсивность этого рефлекса ПАВ уменьшилась в случае смесей с СКН-26, и особенно с СКН-18, тогда как в случае смеси с СКН-40 практически не изменилась. Очевидно, это свидетельствует о разной степени завершенности процесса структурообразования смесей во время отжига при 100°C. Благодаря более высокому содержанию АН-звеньев в СКН-40 процесс формирования упорядоченных образований обоих типов протекает полностью за время отжига при 100°C. Для сополимера с меньшим содержанием АН-звеньев процесс сегрегирования последовательностей чередующихся звеньев не успевает закончиться за время отжига. Соответственно в смеси ПАВ с СКН-26, и особенно с СКН-18, этот незавершенный процесс создает стерические препятствия формированию упорядоченных образований микроблоками *транс*-1,4-звеньев бутадиена при

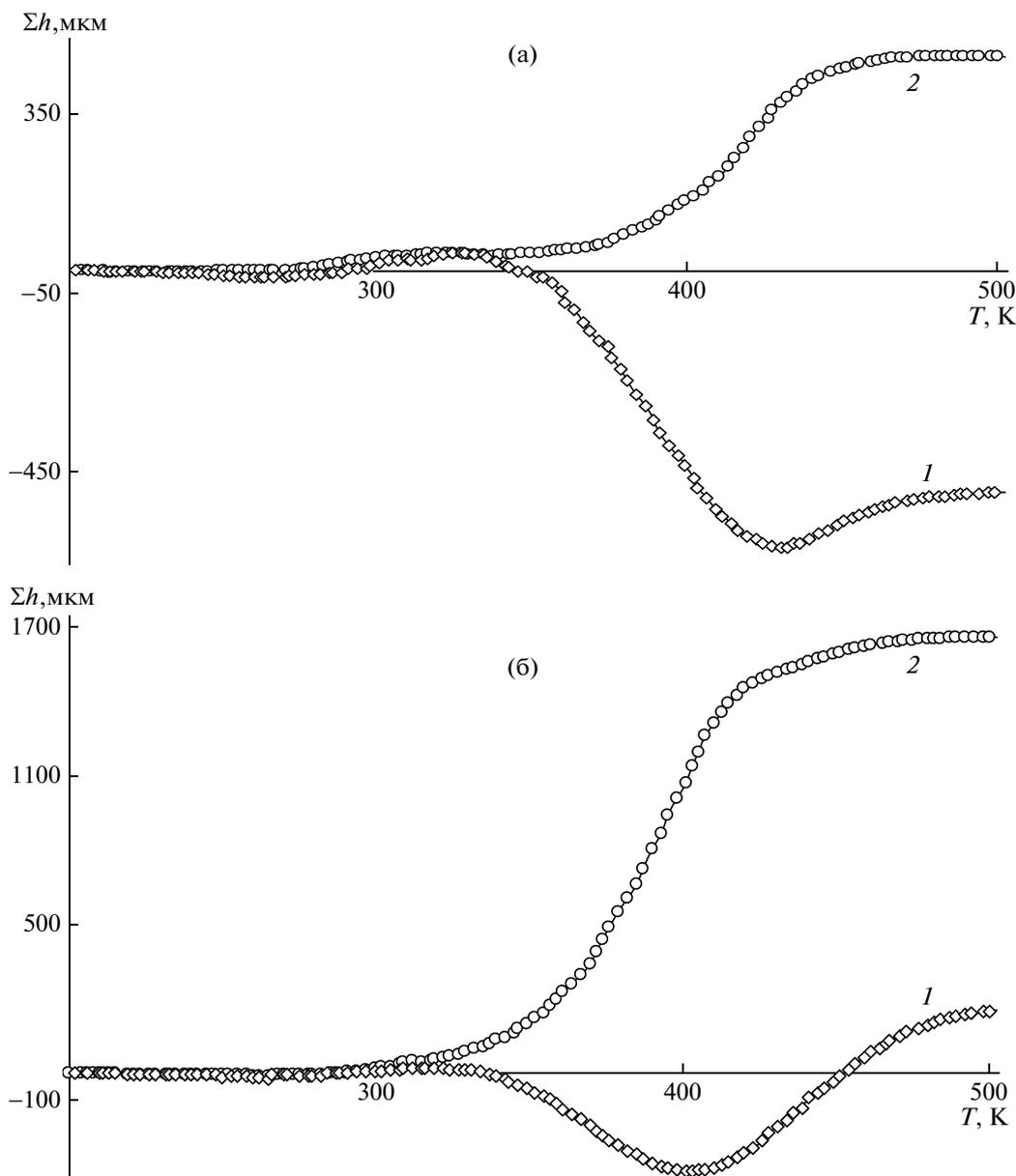


Рис. 7. Температурные зависимости суммарной необратимой деформации (а, б), а также обратимой деформации за время импульса (1) и ее быстрой (2) и медленной релаксирующих составляющих (3) (в, г) для СКН-26 (а, кривая 1), СКН-40 (б, кривая 1; в) и их смесей с ПАВ (а, б, кривые 2; г).

последующем охлаждении эластомеров. Продолжительное (в течение 3 месяцев) выдерживание при комнатной температуре способствует завершению процесса структурообразования, что проявляется в уменьшении интенсивности основного рефлекса ПАВ, особенно для смеси с СКН-18. Небольшое значение интенсивности данного рефлекса ПАВ для смеси с СКН-18 указывает на то, что степень упорядоченности этого эластомера существенно возрастает со временем, что практически исключает сохранение ЖК-структуры ПАВ. Очевидно, высокая степень упорядоченности СКН-18 обусловлена большей до-

лей упорядоченных образований микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена. Для СКН-26 степень упорядоченности ниже из-за рассмотренных выше особенностей строения его макромолекул. Подчеркнем, что и в данном случае характер зависимости интенсивности основного рефлекса ПАВ от содержания АН-звеньев в СКН в целом сохраняется.

При предварительной термообработке смесей при 170°C в прессе в течение 15 мин наблюдаются иные изменения на дифрактограммах образцов, хотя и формируется ЖК-структура ПАВ, о чем свидетельствует узкий интенсивный рефлекс при

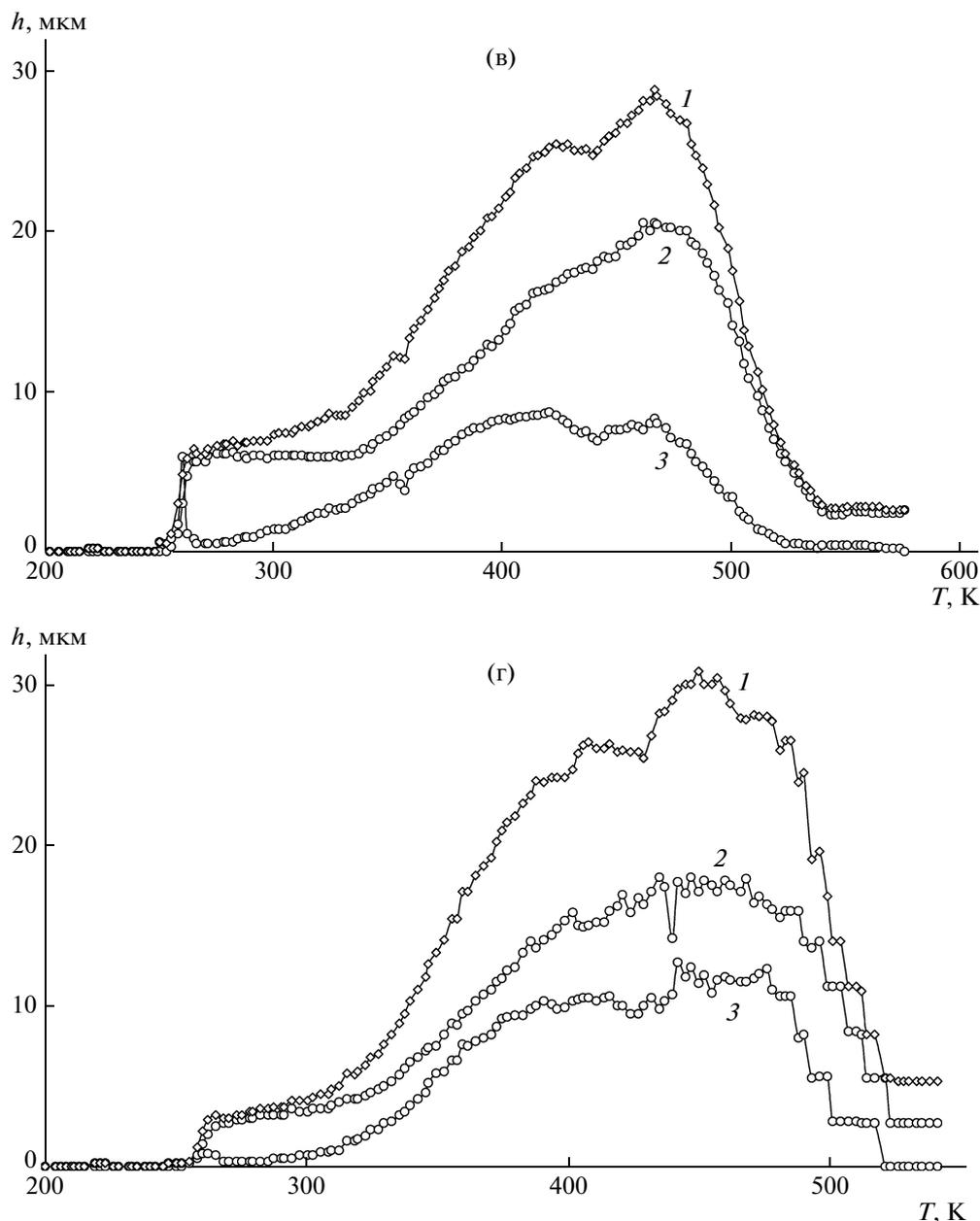


Рис. 7. Окончание.

3.36° (рис. 4). Малоугловой рефлекс ПАВ при 1.49° на дифрактограммах смесей не проявился, как и при отжиге смесей при 100°C . Принимая во внимание, что на дифрактограммах водной дисперсии ПАВ при таких температурах (рис. 1, 3) указанный рефлекс присутствует, можно считать, что плотность упаковки макромолекул СКН столь велика в исследованном интервале температур, что не позволяет ПАВ сформировать ЖК-структуру, отличающуюся большой слоевой периодичностью (59 \AA) (рефлекс при 1.49°). Угловое положение максимума аморфного гало при этом сместилось для СКН-18 от 19.2° до 19.4° , для

СКН-26 — от 18.8° до 19.0° и для СКН-40 — от 18° до 18.5° . Интенсивность основного рефлекса ПАВ на дифрактограммах смесей с СКН изменилась при этом неодинаково: величина I основного рефлекса ПАВ уменьшилась в случае смесей с СКН-26 и СКН-40, но заметно увеличилась в случае смеси с СКН-18 по сравнению с таковой на дифрактограммах смесей, отожженных при 100°C . По-видимому, произошедшее уплотнение упаковки макроцепей создало дополнительные стерические препятствия формированию ЖК-структуры ПАВ в СКН-26 и в СКН-40. В случае СКН-40 размер упорядоченных образований по-

следовательностей чередующихся звеньев больше в силу их большей длины. В СКН-18, где таких последовательностей меньше и они заметно короче, размер их образований меньше, а доля упорядоченных образований *транс*-1,4-звеньев бутадиена существенно уменьшилась, у ПАВ больше возможностей сформировать ЖК-структуру, о чем свидетельствует более интенсивный основной рефлекс в отличие от дифрактограммы этой смеси, отожженной при 100°C. В целом термообработка смесей при 170°C привела к изменению характера зависимости интенсивности основного рефлекса ПАВ от содержания АН-звеньев в СКН при одинаковом составе смесей.

Таким образом, ЖК-структура ПАВ является чувствительным зондом к изменениям неоднородной структуры СКН и оказывает на нее влияние, причем степень и характер такого влияния зависят от состава СКН и температуры термообработки смесей. Это наглядно проявляется и в особенностях изменения ряда физико-механических свойств исследованных СКН. Так, согласно данным ТМА, с введением ПАВ температура текучести T_T сополимеров, предварительно отожженных в прессе при 100°C, изменяется неодинаково: понижается на ~10° в случае СКН-18, но на ~50° в случае СКН-26 и СКН-40 (рис. 7). При этом зависимость T_T полимеров от содержания АН-звеньев сохраняется: наибольшая у СКН-18, а наименьшая у СКН-40 [8]. Температура стеклования СКН не чувствительна к введению ПАВ. Другими словами, происходит неодинаковое сужение температурного интервала плато высокоэластичности сополимеров. Изменение спектра времен релаксации СКН с введением ПАВ экспериментально проявляется и в изменении характера температурных зависимостей суммарной необратимой деформации Σh (рис. 7). На этих зависимостях не наблюдается интенсивное расширение в интервале температур ~60°C – T_T в отличие от того, что имеет место для исходных сополимеров, т.е. термодинамическая устойчивость структуры СКН после введения ПАВ возрастает. При этом наблюдается увеличение модулей СКН при пониженных температурах, и особенно в случае СКН-40 (в ~2 раза). Более того, разница между медленной и быстрой релаксационными составляющими обратимой деформации уменьшается наиболее сильно в случае СКН-40 (рис. 7).

Еще раз отметим, что, согласно данным РСА (рис. 4), основной рефлекс ПАВ после отжига эластомеров в прессе при 100°C увеличивает свою интенсивность для СКН-40, и особенно СКН-26,

а для СКН-18 заметно теряет в интенсивности. Это означает, что после отжига смесей ЖК-фаза ПАВ частично разрушается в случае СКН-18, но увеличивается в случае СКН-40, и особенно СКН-26. Все приведенные данные свидетельствуют о том, что в СКН существует структурная организация, и она способна изменяться с введением ПАВ неодинаково. Последний ускоряет процесс селективного сегрегирования микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена, и особенно последовательностей чередующихся звеньев, выступая в роли своеобразного структурного пластификатора. Эта особая роль ПАВ является следствием его особых свойств, поскольку, согласно данным РСА, в СКН он находится в ЖК-состоянии. Видно, что данные ТМА согласуются с результатами РСА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katritzsky A.R., Weiss D.E.* // Chem. Brit. 1976. № 2. P. 45.
2. *Шаниро Ю.Е., Швецов О.К., Уставщиков Б.Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 736.
3. *Френкель Р.Ш.* Автореф. дис. на соиск. уч. ст. д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 1979.
4. *Соколова Л.В., Данченко А.В.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2713.
5. *Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Шершнев В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 314.
6. *Соколова Л.В., Коновалова О.А., Шершнев В.А.* // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 4. С. 716.
7. *Соколова Л.В., Чеснокова О.А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 147.
8. *Соколова Л.В., Матухина Е.В.* // Сб. статей. "Структура и динамика молекулярных систем". М.: ИФХ РАН. 2008. Вып. XV. Т. 1. С. 105.
9. *Тейтельбаум Б.Я.* Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
10. *Bartenev G.M.* // Plaste Kautsch. 1970. В. 17. № 10. S. 727.
11. *Бартенев Г.М., Стыран З.Е.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 7. С. 978.
12. *Бартенев Г.М., Глухаткина Л.Г.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 2. С. 400.
13. *Bartenev G.M., Sinitshkina I.A.* // Plaste Kautsch. 1980. В. 27. № 2. S. 379.
14. *Антропова В.Н., Бородко Т.В., Ваколина М.В., Овруцкая Н.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 251.
15. *Чеснокова О.А.* Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1985.
16. *Соколова Л.В.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 999.

УДК 541.64:547.55

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ОТКРЫТОЦЕПНЫХ АНАЛОГОВ КРАУН-ЭФИРОВ¹

© 2010 г. И. М. Давлетбаева, В. Ф. Шкодич,
А. М. Гумеров, О. Ю. Емелина, А. В. Наумов

*Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68*

Поступила в редакцию 29.04.2009 г.

Принята в печать 23.09.2009 г.

Изучено взаимодействие 2,4-толуилендиизоцианата с открытоцепными аналогами краун-эфиров, содержащими калий-алкоголятные группы, и предложен механизм стабилизации образующихся концевых О-полиизоцианатных звеньев за счет межмолекулярных взаимодействий. Делокализация электронов в межмолекулярных циклических структурах может быть причиной возникновения процессов электронного переноса в исследованных полимерах.

Один из подходов к созданию полимеров, обладающих специфическими свойствами, основан на введении в их состав молекулярных объектов, способных к донорно-акцепторному взаимодействию и образованию комплексов с переносом заряда. В работах Lehn [1] было показано, что полимеры со специфическим комплексом свойств могут быть получены и в результате формирования в полимерной матрице супрамолекулярных ансамблей, возникающих за счет упорядоченных нековалентных взаимодействий между фрагментами макромолекул. Эти взаимодействия могут быть причиной изменения основных и возбужденных состояний макромолекулярных фрагментов, которые в результате кооперативных эффектов способны приводить к появлению у полимеров таких свойств, как высокоспецифичное распознавание и перенос электронов [2, 3].

Перспективными в этом плане оказались открытоцепные аналоги краун-эфиров, содержащие на концах цепей калий-алкоголятные группы. Способность указанных соединений формировать связи по типу “гость–хозяин” предопределяет особенности протекания реакций с их участием. В работе [4] была исследована полимеробразующая система на основе фенилизоцианата и открытоцепного аналога

краун-эфиров – полиоксиэтиленгликоля, содержащего концевые калий-алкоголятные группы (ПЭГ-К). Особенностью данной системы является обусловленная природой олигомерного инициатора и реакционными условиями возможность раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей с формированием полиизоцианатных звеньев ацетальной природы (О-полиизоцианатов) и люминесцентная активность получаемых полимеров. Сведения о полимерах, содержащих в своем составе О-полиизоцианатные звенья, немногочисленны. Известно, что в нестабилизированном состоянии они мало устойчивы.

Интерес к исследованию особенностей молекулярной организации полимеров, получаемых на основе открытоцепных аналогов краун-эфиров и ароматических изоцианатов, обусловлен возможностью синтеза полимеров с прогнозируемыми электрофизическими характеристиками. Кроме того, проявление полимерами фотолюминесцентной активности вследствие формирования О-полиизоцианатных групп делает возможным использовать их в качестве основы для создания оптически активных полимерных сред. В связи с этим цель настоящей работы – исследование реакционных условий, способствующих формированию и стабилизации О-полиизоцианатных групп, и влияния возникающих при этом межмолекулярных взаимодействий на фотолюминесцентную активность и электрофизические свойства полимеров.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-97005).

E-mail: shkodich@mail.ru (Давлетбаева Ильсия Муллаяновна).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали блок-сополимер оксида пропилен с оксидом этилена (полиэфир 4202-2Б-30 марки Ш) формулы $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_m[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{OK}$, где $n \approx 14$ и $m \approx 51$ (ППЭГ-К), получаемый по ТУ 2226-039-05766801-2000; не отмытый от ионов калия полиоксиэтиленгликоль с числом оксиэтиленовых звеньев, равным девяти (ПЭГ-К), синтезированный по ТУ 6-14-714-79; 2,4-толуилنديизоцианат (ТДИ); октаметилтетрациклосилоксан (D_4) формулы $(\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4)$, производимый согласно ТУ 38-10385-76.

ППЭГ-К и ПЭГ-К предварительно обезвоживали путем вакуумирования при 90–100°C и остаточном давлении 0.07 кПа в течение 4 ч. Содержание гидроксильных групп в них определяли методом ацетилирования [5], количество остаточной влаги — по методу Фишера, ТДИ очищали вакуумной переноской при остаточном давлении 0.07 кПа.

1,5-бис-[3-метокси-4-гидроксибензил]-1,4-пентадиен-3-он (ГМФД), обладающий фотолюминесцентным свечением, синтезировали согласно методике [6].

Электронные спектры полимеров снимали в виде тонких пленок на спектрофотометре СФ-2000 в области 200–1100 нм. Предел допустимой погрешности составлял ± 0.8 нм в интервале 390–1100 нм и ± 0.4 нм в диапазоне 200–390 нм. Источником возбуждения люминесценции служил импульсный азотный лазер ЛГИ-21 (длина волны 337.1 нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов ~50 Гц).

Для измерения удельного объемного электрического сопротивления использовали образцы полимеров в виде плоскопараллельных пластин толщиной 1 мм. На торцевые стороны образцов в вакууме 1×10^{-2} Па наносили индиевые электроды. Величину сопротивления образцов при комнатной температуре измеряли тераомметром Еб-13А с допустимой погрешностью 2.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [4] было показано, что при взаимодействии ПЭГ-К с фенилизотиоцианатом происходят реакции иницирования, полимеризации, циклической тримеризации и уретанообразования. Для расчета констант скорости последовательно и параллельно протекающих реакций использовали метод математического моделирования. В этой же работе приведены схемы изучаемых реакций и кинетические уравнения, описывающие изменение концентрации компонентов и продуктов реакции во времени.

Для идентификации констант скорости реакций, протекающих в системе ПЭГ-К–ТДИ, в ра-

Таблица 1. Константы скорости реакций, протекающих в системе ТДИ–ПЭГ-К (растворитель ацетон, [ТДИ] : [ПЭГ-К] = 6, [ТДИ] = 1.34 моль/л)

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1 \times 10^3$ л/(моль с)	$k_2 \times 10^3$ л/(моль с)	$k_3 \times 10^3$ л ² /(моль ² с)
20	4.2	8.0	1.2
25	5.0	5.0	1.5
30	5.2	3.0	1.9
37	6.2	2.0	2.6

боте было использовано математическое моделирование кинетики рассматриваемого процесса в виде системы дифференциальных уравнений, приведенной в работе [4]. Установлено, что температурный режим синтеза полимеров оказывает значительное влияние на соотношение констант скоростей реакций иницирования k_1 , полимеризации k_2 и формирования триизоциануратных циклов k_3 (табл. 1). Так, полимеризационным процессам способствуют относительно низкие температуры. Известно [7], что формированию триизоциануратных циклов по цвиттер-ионному механизму предшествует образование полиизоцианатных звеньев амидной природы (N-полиизоцианаты). Поэтому соотношение констант скорости реакций циклизации и полимеризации можно принять за критерий возможности раскрытия изоцианатных групп либо по N=C, либо по C=O-составляющей.

В настоящей работе один из подходов, позволяющих подтвердить возможность формирования O-полиизоцианатных звеньев, был основан на исследовании фотолюминесцентной активности синтезируемых полимеров. Оказалось, что фотолюминесцентная активность наблюдается только для полимерных пленок, отверждаемых при относительно низких температурах. На рис. 1 представлены спектры фотолюминесцентного свечения для полимеров, полученных на основе ПЭГ-К и ТДИ при разном мольном соотношении ($T_{\text{отв}} = 20^\circ\text{C}$). Максимумы в спектрах люминесценции соответствуют двум областям. При небольшом избытке ТДИ присутствуют полосы при 425 и 550 нм. Увеличение мольного избытка ТДИ приводит к смещению не только длинноволнового края полосы 425 нм в область меньших энергий, но и самого максимума вплоть до 450 нм. Полоса 550 нм не смещается, но в результате перекрывания ее с полосой 450 нм проявляется в виде плеча.

Наблюдаемые изменения спектра фотолюминесценции связаны в основном со смещением полос, а не с увеличением или уменьшением их интенсивности, поэтому можно полагать, что фотолюминесцентная активность полимера обусловлена не

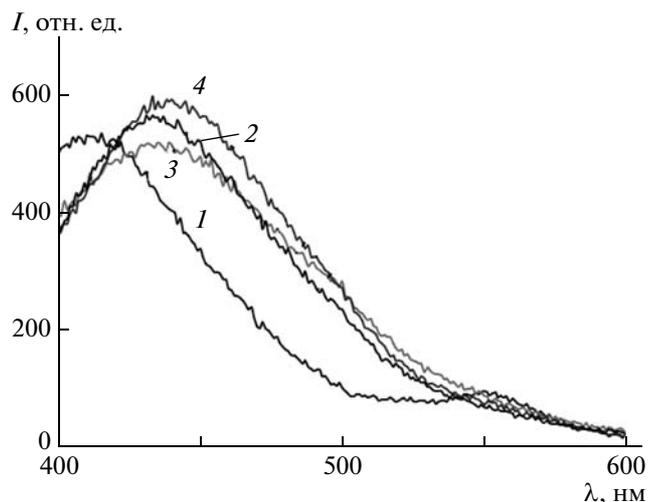


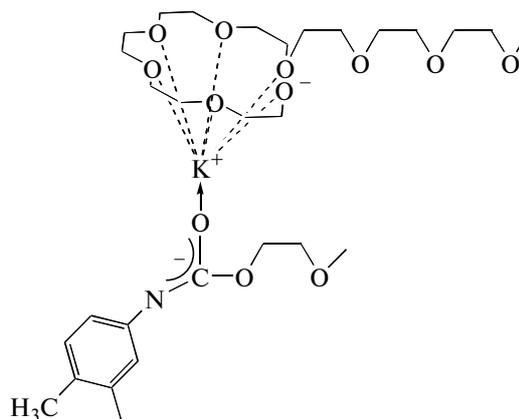
Рис. 1. Спектры фотолюминесценции полимерных пленок, полученных при 20°C на основе системы ТДИ–ПЭГ-К при [ТДИ] : [ПЭГ-К] = 2 (1), 4 (2), 5 (3) и 6 (4).

только образованием О-полиизоцианатных звеньев, но и существованием в полимере специфических межмолекулярных взаимодействий.

Для полимеров, полученных на основе ПЭГ-К и ТДИ и отвержденных при 20 и 90°C, были сняты электронные спектры (рис. 2а, 2б). На спектрах пленок, отвержденных при 20°C, проявляются полосы поглощения в области 350–400 нм. Для исходных ТДИ и ПЭГ-К, а также полимеров, отвержденных при 90°C, длинноволновый край поглощения не превышает 320 нм. Известно [8], что одной из причин смещения спектральной области поглощения электромагнитного излучения в область большой длины волн может быть образование ионных пар.

Согласно литературным данным [9], ион K^+ вовлекается в полость краун-эфира путем координационного связывания с неподеленными электронными парами шести атомов кислорода. При этом краун-эфир не изолирует ионы K^+ от взаимодействий с противоионами. В изучаемой

реакционной системе противоионом может явиться концевая О-полиизоцианатная группа:



Для подтверждения возможности образования ионных пар при взаимодействии концевой О-полиизоцианатной группы с ионом металла в полимеробразующую систему на конечных стадиях синтеза вводили нитраты редкоземельных элементов. Оказалось, что на электронных спектрах лантаноид-координированных полимеров также появляются полосы поглощения в области 350–400 нм (рис. 2г). Для подтверждения того, что электронные спектры поглощения обусловлены взаимодействием ионов лантаноидов с концевой О-полиизоцианатной группой, а не с алколятной, были измерены электронные спектры продуктов взаимодействия ПЭГ-К с нитратами редкоземельных элементов. В этом случае поглощения в области 350–400 нм нет.

Для полимеров, полученных на основе ПЭГ-К, ТДИ и нитратов редкоземельных элементов, также наблюдается спектр фотолюминесцентного свечения. Было установлено, что введение ионов редкоземельных элементов в полимеры приводит к уменьшению их удельного объемного электрического сопротивления ρ_v , а сами значения ρ_v зависят от природы редкоземельных элементов. Ниже представлены значения ρ_v для полимеров, полученных на основе системы ТДИ–ПЭГ-К при соотношении компонентов, равном 1 : 6, и $Ln(NO_3)_3 = 0.05\%$.

Добавка	–	$Sm(NO_3)_3$	$Eu(NO_3)_3$	$Dy(NO_3)_3$	$Ho(NO_3)_3$	$Er(NO_3)_3$
ρ_v , Ом см	3.64×10^{15}	5.56×10^{14}	9.00×10^{10}	9.67×10^{12}	3.64×10^{14}	4.29×10^{14}

Проведенные исследования позволили предположить возможность стабилизации концевых О-полиизоцианатных звеньев за счет образования ионных пар. Наряду с этим не исключается формирование в реакционной системе межмолекулярных циклических структур в результате взаимодействия концевых О-полиизоцианатных групп с атомами водорода оксиэтиленовых фрагментов. Делокализация электронов в межмолеку-

лярных циклических структурах может быть причиной усиления электронной подвижности и проявления полимером фотолюминесцентной активности и понижения его удельного объемного электрического сопротивления.

Было установлено, что при совместном использовании ПЭГ-К и ППЭГ-К с увеличением мольной доли ППЭГ-К удельное объемное электрическое сопротивление полимеров падает на

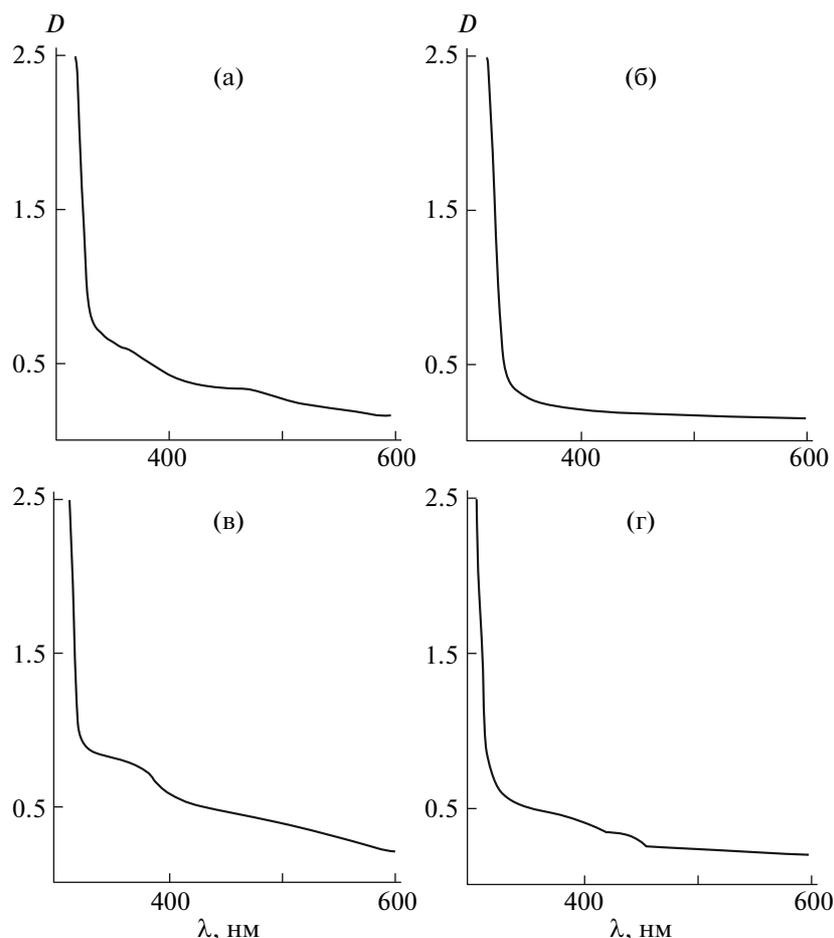


Рис. 2. Электронные спектры полимерных пленок на основе [ПЭГ-К] : [ТДИ] = 1 : 6 (а, б, г) и [ПЭГ-К] : [ППЭГ-К] : [ТДИ] = 0.8 : 0.2 : 6.0 ([Eu(NO₃)₃] = 0.05%) (в). $T_{отв} = 20$ (а, в, г) и 90°C (б).

пять порядков и достигает значения 10^{10} Ом см (рис. 3). При совместном использовании ПЭГ-К и ППЭГ-К (табл. 2) также заметно возрастают константы скорости реакции инициирования и полимеризации относительно константы скорости параллельно протекающей реакции циклизации. Интенсивность полос поглощения в области 350–400 нм для полимера, полученного на основе ППЭГ-К, ПЭГ-К и ТДИ, несколько выше по сравнению с полимером, полученным на основе ПЭГ-К и ТДИ (рис. 2в).

Приведенные экспериментальные данные позволили соотнести константу скорости реакции полимеризации с полиприсоединением, обусловленным раскрытием групп NCO по карбонильной составляющей. При этом обнаружено соответствие между возможностью раскрытия изоцианатных групп по карбонильной составляющей и понижением электрического сопротивления полимеров. Действительно, увеличение в составе полимера доли концевых О-полиизоцианатных групп повышает вероятность образования межмолекулярных циклических структур, способствующих усилению процессов электронного

переноса. Это обстоятельство может явиться причиной понижения удельного объемного электрического сопротивления у полимеров, полученных при совместном использовании ППЭГ-К и ПЭГ-К.

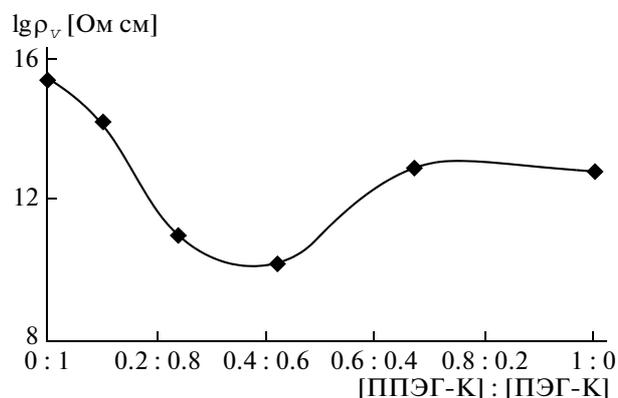


Рис. 3. Полулогарифмическая зависимость изменения ρ_v полимеров, полученных на основе ППЭГ-К, ПЭГ-К и ТДИ, от мольного соотношения [ППЭГ-К] : [ПЭГ-К].

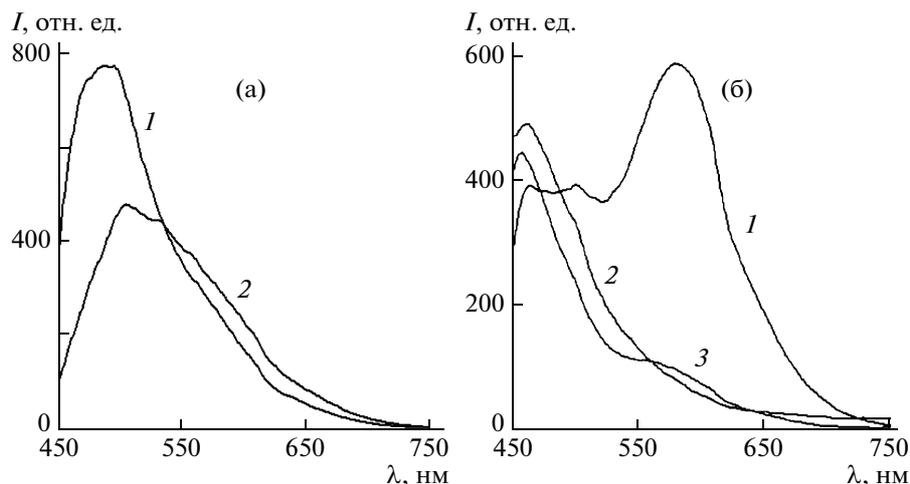


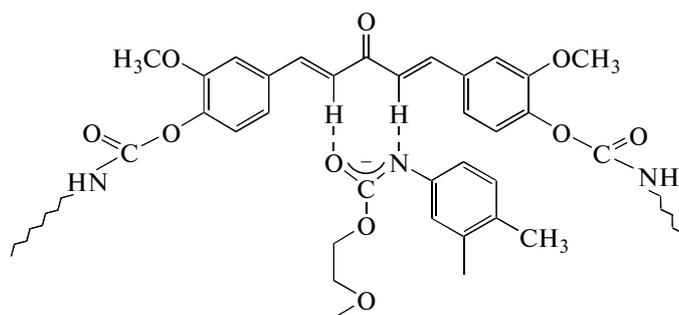
Рис. 4. Спектры фотолюминесценции полимерных пленок, полученных на основе системы ПЭГ-К-ТДИ-ГМФПД, $T_{\text{отв}} = 20^\circ\text{C}$. а: [ПЭГ-К] : [ТДИ] = 1.0 : 2.5 (1) и 1.0 : 3.3 (2), [ГМФПД] = 0.1%; б: [ПЭГ-К] : [ТДИ] = 1.0 : 2.5 (1), 1 : 6 (2) и 1 : 4 (3), [ГМФПД] = 0.001%.

Известно [1], что межмолекулярные взаимодействия в средах, проявляющих фотолюминесцентную активность, существенно влияют на их спектральные характеристики. Поэтому дальнейшие исследования были связаны с введением в полимеробразующую систему органического соединения, обладающего собственным фотолюминесцентным свечением. В таком качестве был использован ГМФПД.

При синтезе модифицированных полимеров был взят избыток ТДИ от 2.5 до 6 молей относительно 1 моля ПЭГ-К. При довольно высокой концентрации ГМФПД спектр люминесценции полимера (рис. 4а) имеет максимумы вблизи

500 нм, и в виде плеча проявляется полоса 550 нм. Для аналогичной полимерной системы, но содержащей значительно меньшее количество ГМФПД (рис. 4б) наблюдается сдвиг максимума в коротковолновую область спектра. Молярный избыток ТДИ относительно ПЭГ-К также заметно влияет на характер спектра люминесценции (рис. 4б).

Возможно, что на спектральные области фотолюминесцентного свечения и его интенсивность влияют кооперативные эффекты поглощения – испускания, возникающие при формировании межмолекулярных циклических структур с участием концевой О-полиизоцианатной группы и фрагмента молекулы ГМФПД:



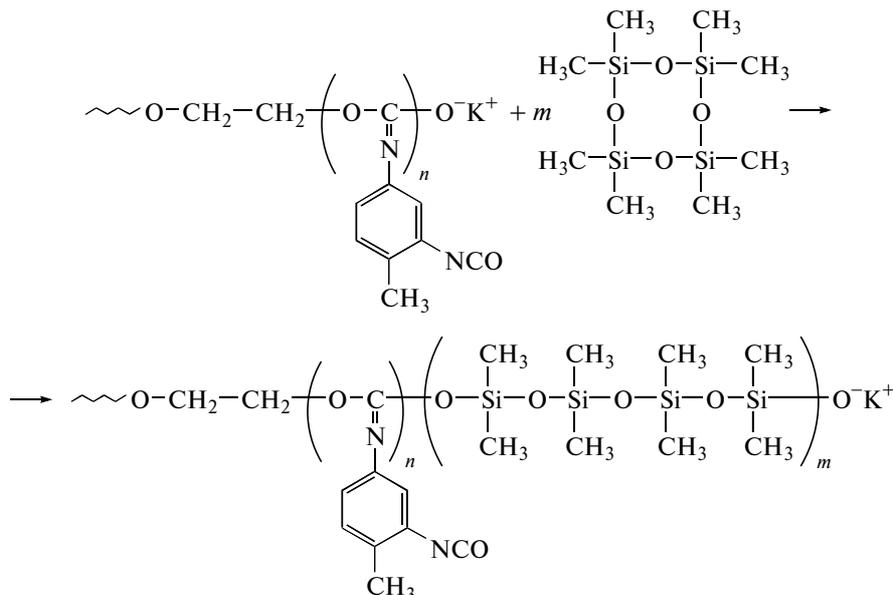
Если ГМФПД вводится в полимер на основе ПЭГ-К и ТДИ ($T_{\text{отв}} = 90^\circ\text{C}$), люминесцентное све-

Таблица 2. Константы скорости реакций, протекающих в системе ПЭГ-К-ППЭГ-К-ТДИ (растворитель ацетон, [ТДИ] = 1.34 моль/л, $T = 20^\circ\text{C}$)

[ПЭГ-К] : [ППЭГ-К] : [ТДИ]	$k_1 \times 10^3$ л/(моль с)	$k_2 \times 10^3$ л/(моль с)	$k_3 \times 10^3$ л ² /(моль ² с)
0.9 : 0.1 : 6.0	17.7	8.6	7.8
0.8 : 0.2 : 6.0	20.5	12.2	9.8
0.6 : 0.4 : 6.0	22.3	15.0	11.2

чение наблюдается уже в характерной для ГМФПД области 580–600 нм (рис. 5). Для объяснения таких закономерностей важно, что в данном случае фотолюминесцентное свечение в области 420–500 нм не проявляется.

Для установления роли концевых О-полиизоцианатных звеньев в межмолекулярных взаимодействиях были исследованы блок-сополимеры, в которых О-полиизоцианаты являются составляющей макромолекулы и не находятся на конце цепи:



Блок-сополимеры были получены на основе ППЭГ-К, ТДИ и октаметилциклотетрасилоксана [10]. Образование О-полиизоцианатных звеньев в этой реакционной системе — необходимое условие инициированного раскрытия органосилоксановых циклов по анионному механизму. О-полиизоцианатные звенья в используемом сополимере собраны в блок внутри макроцепи, а концевые активные центры полимеризации (калий-силоксанолятные группы) завершают полисилоксановый блок. Исследованные блок-сополимеры окрашены в розовый цвет, характерный для О-полиизоцианатов [11].

Было установлено, что блок-сополимеры проявляют слабую люминесцентную активность с длинноволновым краем спектра фотолюминесцентного свечения в области 312 нм.

Таким образом, показано, что при раскрытии изоцианатных групп по карбонильной составляющей возможна стабилизация концевых О-полиизоцианатных звеньев за счет взаимодействия с ионами калия, находящимися в полости крауна, с ионами редкоземельных элементов или путем формирования межмолекулярных циклических структур. Высказано предположение, что делокализация электронов в межмолекулярных циклических структурах может быть причиной возникновения процессов электронного переноса в исследованных полимерах.

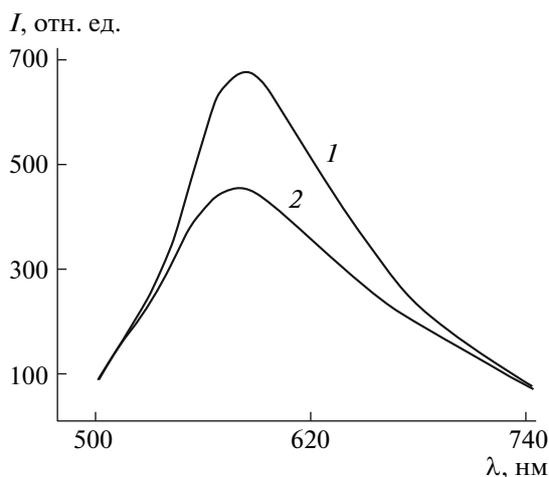


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции полимерных пленок, полученных на основе системы ПЭГ-К—ТДИ—ГМФПД, $T_{\text{отв}} = 90^\circ\text{C}$. [ПЭГ-К] : [ТДИ] = 1.0 : 2.5 (1) и 1 : 2 (2), [ГМФПД] = 0.1%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998.
2. Александрова Е.Л., Дудкина М.М., Теньковцев А.В. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. С. 282.
3. Александрова Е.Л., Компан М.Е., Дудкина М.М., Теньковцев А.В., Теруков Е.И. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. С. 246.
4. Давлетбаева И.М., Шкодич В.Ф., Екимова Э.О., Гумеров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 8. С. 1494.
5. Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л.: Химия, 1967.
6. Давлетбаева И.М., Теньковцев А.В., Былинкин Р.А., Лукошкин В.А., Парфенов В.В. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 9. С. 1572.

7. *Тигер Р.П., Сарынина Л.И., Энтелис С.Г.* // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 9. С. 1673.
8. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 1.
9. *Vögtle F., Weber E.* Host Guest Complex Chemistry Macrocycles. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985. P. 511.
10. *Davletbaeva I.M., Gumerov A.M., Shkodich V.F., Jusupov T. A., Galjautdinova A.F.* // Abstrs European Polymer Congress. Portoroz, Slovenia, 2007. P. 180. P1.2.4.
11. *Матюшова В.Г., Лунатова Т.Э., Лунатов Ю.С.* // Докл. АН УССР. Сер Б. 1987. № 11. С. 44.

УДК 541.64:536.4:539.3:547.458

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ПЛАСТИЧЕСКОМУ ДЕФОРМИРОВАНИЮ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ¹

© 2010 г. В. А. Жорин*, М. Р. Киселев**, А. Н. Зеленецкий***, Т. А. Рудакова***

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

** Учреждение Российской академии наук Институт физической химии им. А.Н. Фрумкина РАН
117915 Москва, Ленинский пр., 31

*** Учреждение Российской академии наук Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 14.10.2008 г.

Принята в печать 27.04.2009 г.

Методом ДСК было установлено, что в полисахаридах (целлюлоза, метилцеллюлоза, ди- и триацетат целлюлозы, хитин, хитозан, крахмал) в температурном диапазоне 20–200°C протекает эндотермический процесс, энтальпия которого значительно возрастает после пластического деформирования под давлением 0.5–2.0 ГПа. На примере целлюлозы показано, что этот процесс связан с присутствием в полимере воды. Увеличение его энтальпии в результате обработки под давлением обусловлено как переходом целлюлозы из структурной формы Ц-I в форму Ц-II, так и усилением межмолекулярного взаимодействия в полимере, вызванным формированием в образцах системы электрических зарядов.

В процессе пластического деформирования под высоким давлением, осуществляемом на аппаратуре типа наковален Бриджмена, в различных полимерах наблюдаются изменения на всех уровнях их структурной организации.

По данным ЯМР, в кристаллической фазе ПЭ эти изменения приводят к увеличению молекулярной подвижности [1]. По данным РСА, разрушение кристаллической фазы может происходить вплоть до образования аморфного состояния [2, 3].

Существенные изменения были зарегистрированы и в аморфной фазе. Так, в работе [4] при изучении ПЭ и ПП методом ДСК было установлено, что в результате пластического деформирования под высоким давлением в полимерах наблюдается формирование очень мелких кристаллитов. Авторы высказали предположение, что это происходит вследствие упорядочения части проходящих цепей аморфной фазы. В работе [3] при исследовании методом ЭПР поведения спиновых зондов было показано, что в аморфном ПЭ фор-

мируются области с повышенной плотностью, а данные ЯМР-релаксации свидетельствовали о снижении молекулярной подвижности цепей [3].

Таким образом, в процессе пластического деформирования в кристаллической фазе образуется большое количество структурных дефектов, а в аморфной происходит упорядочивание полимерных цепей; при этом различие в молекулярной подвижности в кристаллической и аморфной фазах существенно уменьшается.

По данным ИК-спектроскопии, в образцах ПП в результате пластического деформирования под давлением часть макромолекул переходила из спиральной конформации в конформацию плоского зигзага [1]. О возможных изменениях конформации макромолекул в процессе пластического деформирования также свидетельствуют результаты изучения спин-меченного полимера методом ЭПР [5]. На возможные конформационные изменения в макромолекулах указывают как интенсивные процессы гомогенизации, на уровне близком к сегментальному, протекающие в полимерных смесях при пластическом деформировании [6, 7], так и полимеризация различных виниловых мономеров в полимерных матрицах с образованием привитых сополимеров [8].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00812).

Данные о структурных перестройках в полимерах при пластическом деформировании под высоким давлением могут быть связаны с возможными изменениями интенсивности межмолекулярного взаимодействия в обработанных полимерах. Вероятно, установленное в работе [9] увеличение энтальпии плавления в образцах ПЭ после пластического деформирования обусловлено именно явлениями такого рода.

В отличие от многих полимеров целлюлоза наряду с ван-дер-ваальсовым типом межмолекулярного взаимодействия обладает развитой системой внутри- и межмолекулярных связей, в образование которых вовлечено большинство гидроксильных групп. Это обстоятельство определяет широкий энергетический спектр формирующихся водородных связей, энергия которых значительно превосходит энергию обычного межмолекулярного взаимодействия [10, 11]; для первичных гидроксильных групп энергия связи составляет 2000 Дж/г, а для вторичных 1200 Дж/г [12]. Такая неоднородность энергий межмолекулярного взаимодействия, по-видимому, определяет широкий набор релаксационных процессов в целлюлозе, регистрируемых в широком температурном диапазоне различными методами [13, 14]. Множественность релаксационных переходов позволяет предположить высокую лабильность хотя бы некоторых из них по отношению к внешним воздействиям.

В этой связи исследования целлюлозы после пластического деформирования под высоким давлением представляют значительный интерес.

Древесина в процессе переработки подвергается размолу. В результате снижается степень полимеризации. При этом существует предельное значение, ниже которого степень полимеризации не уменьшается независимо от времени и интенсивности воздействия; для хлопковой целлюлозы предельная степень полимеризации составляет 40, а для древесной 30 [11].

После пластического деформирования при давлении 0.5–2.0 ГПа в образцах микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) степень полимеризации снижалась от 700 до 50. При более высоком давлении она понижалась быстрее, однако предельные значения практически не различались; при постоянном давлении степень полимеризации образцов монотонно уменьшается с увеличением угла поворота наковален и, достигнув 50, практически не изменяется при дальнейшем повышении степени деформации [15, 16].

В процессе размола кристаллическая структура целлюлозы разрушается, и в пределе структура целлюлозы переходит в рентгеноаморфное состояние [11]. По данным РСА [17], в образцах МКЦ после деформирования под давлением происходило двукратное уширение и изменение формы дифракционного максимума; при этом дифрак-

тограммы образцов, у которых исходной кристаллической формой были Ц-I или Ц-II, после обработки под давлением практически совпадали; это, возможно, связано с тем, что кристаллическая форма Ц-I в процессе пластического деформирования переходит в дефектную фазу Ц-II.

Данные ЯМР ^{13}C о структуре целлюлозы, подвергнутой пластическому деформированию под высоким давлением, полученные в работе [18], указывают на то, что целлюлоза после такой обработки сохраняет кристаллическую структуру. В то же время данные ЯМР ^{13}C , приведенные в работах [17, 19], свидетельствовали о полной аморфизации структуры целлюлозы после обработки образцов под давлением.

Характерной особенностью аморфизованной при размоле целлюлозы является то, что при смачивании водой в ней происходит формирование структуры Ц-II; обработка образцов МКЦ, подвергнутых пластическому деформированию под давлением, растворителями с различной полярностью приводила к сужению дифракционного максимума, тем более сильному, чем выше полярность растворителя, при этом мало влияя на его форму. Данный факт также позволяет считать, что после обработки под давлением образцы имели структуру Ц-II.

Целлюлоза в присутствии воды существенно изменяет практически весь комплекс своих свойств.

В работе [20] методом ДСК исследовали поведение целлюлозы разного типа с 8–65% воды. На термограммах всех образцов в интервале 40–160°C регистрировали широкий эндотермический пик, который связывали с испарением воды. Положение пика на температурной шкале и его интенсивность сильно зависели от содержания воды в образцах. Так, при уменьшении содержания воды от 65 до 8% максимум пика смещался почти на 40° в сторону высоких температур, достигая 120°C, при этом энтальпия испарения воды уменьшалась от 170 до 30 Дж/г (теплота испарения воды 2270 Дж/г).

В работе [21] образцы целлюлозы выдерживали длительное время в парах воды, а затем эффузионным методом Кнудсена исследовали процесс десорбции воды. Оказалось, что энтальпия десорбции при содержании воды в образцах 3.5% составляет 660 Дж/г. При этом предполагалось, что фактором, определяющим сорбцию воды, является наличие в целлюлозе гидроксильных групп.

Эндотермические пики в указанном температурном диапазоне также были обнаружены на термограммах при изучении различных кристаллических форм кристаллогидратов циклодекстрина [22].

Множественность релаксационных переходов присуща не только целлюлозе, но и другим полисахаридам — хитину, хитозану, ацетилцеллюлозе, и в каждом случае существенное влияние на данные процессы оказывает присутствие воды; например, хитин, как и целлюлоза, в присутствии воды дает другую кристаллическую форму [23, 24].

Имеющиеся в настоящее время результаты позволяют построить энергетическую шкалу, имеющую непосредственное отношение к процессам взаимодействия целлюлозы и воды:

Испарение H_2O	2270 Дж/г
Водородные связи первичных гидроксильных групп	2000 Дж/г
Водородные связи вторичных гидроксильных групп	1200 Дж/г
Десорбция 3.5% H_2O из целлюлозы	660 Дж/г
Испарение 8% H_2O , находящейся на поверхности целлюлозы в виде индивидуальной фазы	30 Дж/г

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что обработка целлюлозы под высоким давлением сильно влияет на ее структуру, что приводит к значительному изменению ее химической активности. В этой связи представляет интерес исследовать методом ДСК возможные изменения энергетических характеристик структурных переходов в целлюлозе и процессов взаимодействия целлюлозы с водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали различные полисахариды: МКЦ, хлопковая целлюлоза, древесная целлюлоза (хвойных и лиственных пород), метилцеллюлоза, диацетат целлюлозы, триацетат целлюлозы, хитин, хитозан, крахмал. Обработку порошкообразных образцов под давлениями от 0.5 до 2.0 ГПа осуществляли при комнатной температуре на наковальнях из каленой стали ХВГ. Калориметрический анализ проводили на микрокалориметре МАС 2М в интервале 20–230°C; скорость нагревания варьировали от 8 до 32 град/мин. Масса образцов составляла 20 мг. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-2 с медным антикатодом в режиме прохождения. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Паулик–Паулик–Эрдай при скорости подъема температуры 10 град/мин; масса образцов составляла 20 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограммах всех исходных образцов в диапазоне 20–230°C присутствовали широкие

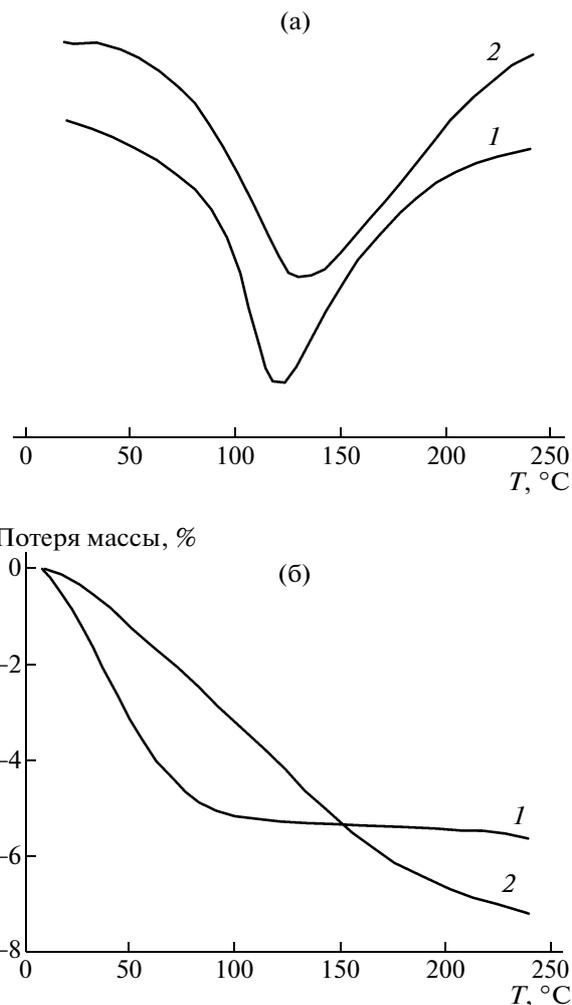


Рис. 1. Термограммы (а) и кривые уменьшения массы (б) исходной МКЦ (1) и после обработки под давлением 2 ГПа (2).

эндотермические пики, которые проявлялись только при первом нагревании (рис. 1а). При повторном нагревании, следовавшем сразу после охлаждения образцов до комнатной температуры, на термограммах отсутствовали какие-либо тепловые эффекты.

Для исходных целлюлозных препаратов интенсивность эндо-пиков и их положение на температурной шкале практически не различаются (таблица). Для полисахаридов энтальпия эндотермических пиков была существенно больше, чем в целлюлозных препаратах, а положение пиков на 20° выше, чем в целлюлозных образцах.

После пластического деформирования под давлением 2 ГПа у всех объектов исследования увеличивалась энтальпия эндотермического процесса. В случае целлюлозных препаратов деформирование под давлением приводило к повышению температуры пика на 8–12°, а в полисахаридах к понижению на 5–10°. Как и в исходных

Энтальпии, температуры максимумов эндотермических пиков и содержание воды в исходных материалах и после деформирования под давлением 2 ГПа

Образец	ΔH , Дж/г	T , °С	[H ₂ O], %	ΔH , Дж/г	T , °С	[H ₂ O], %
	исходные			обработанные при 2 ГПа		
МКЦ	75	80	4.5	210	95	6.5
Древесная целлюлоза	70	85	3.0	200	95	3.5
Хлопковая целлюлоза	70	75	3.0	200	100	3.5
Метилцеллюлоза	60	85	4.5	160	85	4.7
Диацетат целлюлозы	70	85	4.0	80	85	4.6
Триацетат целлюлозы	75	80	6.0	100	90	5.0
Хитин	125	105	9.0	315	95	12.0
Хитозан	170	105	13.0	270	90	9.0
Крахмал	200	100	12.0	230	95	8.0

образцах, эндотермические пики на термограммах образцов, обработанных под давлением, удавалось обнаружить только при первичном нагревании.

На рис. 1б приведены данные о потерях массы в образцах МКЦ при нагревании, которые свидетельствуют о том, что уменьшение массы образцов начинается при 30°С. В исходных образцах процесс заканчивается при 110–120°С, а в деформированных образцах монотонное снижение продолжается до 240°С.

Исследованные целлюлозные препараты различаются по числу гидроксильных групп на одно звено. Данные, полученные для ряда целлюлозных препаратов (целлюлоза–метилцеллюлоза–

диацетат целлюлозы–триацетат целлюлозы), свидетельствуют о том, что по мере уменьшения числа гидроксильных групп уменьшается интенсивность эндо-пиков (рис. 2). Для первых трех членов ряда энтальпия эндо-пика снижается практически линейно с уменьшением числа гидроксильных групп в индивидуальном звене. Полученная зависимость указывает на то, что в отсутствие гидроксильных групп в молекуле энтальпия эндотермического процесса будет равна нулю. Однако на эту зависимость не укладываются результаты исследования для триацетата целлюлозы.

На рис. 2 приведены данные для ряда целлюлозных препаратов о величине приращения энтальпии эндо-пиков после обработки под давлением в зависимости от количества гидроксильных групп. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее существенное приращение энтальпии происходит в образцах с наибольшим количеством гидроксильных групп. Согласно полученным данным, приращения энтальпии в образцах триацетата целлюлозы не должно быть.

Тот факт, что результаты для триацетата целлюлозы не укладываются в зависимости для остальных целлюлозных препаратов, может быть связан как с присутствием в изучаемом препарате остаточных гидроксильных групп, так и с возможным влиянием ацетатных групп на формирование тепловых процессов в образцах.

В полисахаридах наблюдаются другие закономерности. На рис. 3 представлена зависимость энтальпии эндотермического процесса в образцах полисахаридов (хитин–хитозан–крахмал), обработанных под давлением, от интенсивности эндо-пиков в исходных препаратах. Полученные результаты указывают на то, что наибольшее увеличение энтальпии в результате пластического деформирования происходит в хитине, у которого в исходном состоянии значение энтальпии наименьшее из всех исследованных объектов.

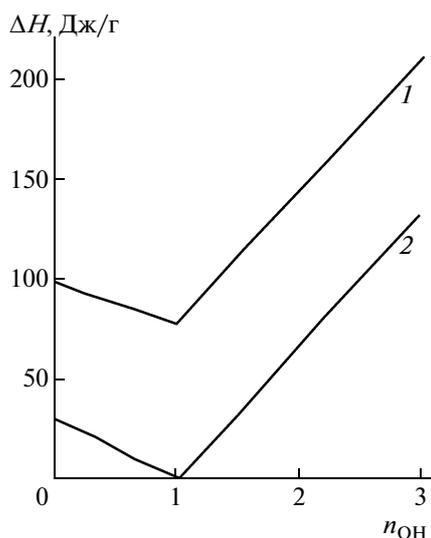


Рис. 2. Зависимость энтальпии эндотермического пика ΔH от количества n групп ОН в целлюлозных препаратах, обработанных под давлением 2 ГПа (1), и приращение энтальпии эндопика ΔH в результате обработки под давлением 2 ГПа (2).

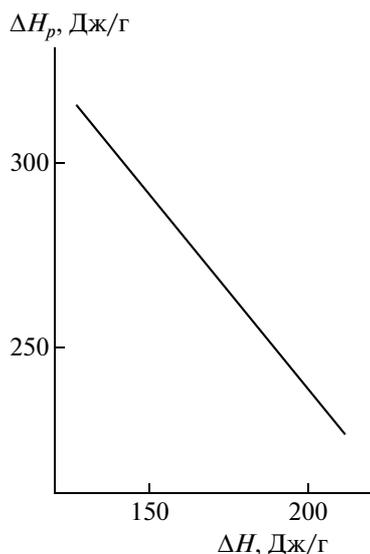


Рис. 3. Зависимость энтальпии эндотермического процесса для образцов полисахаридов после обработки под давлением 2 ГПа ΔH_p от энтальпии исходных образцов ΔH .

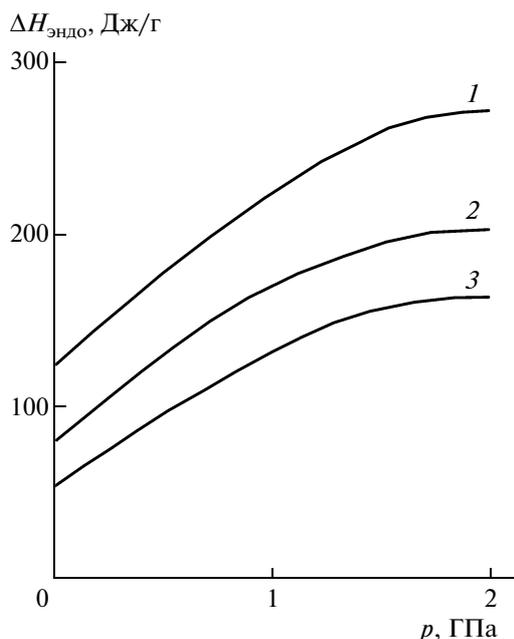


Рис. 4. Зависимость энтальпии эндотермического процесса ΔH для хитина (1), МКЦ (2) и метилцеллюлозы (3) от давления обработки p .

Интенсивность эндотермического пика в полисахаридах, подвергнутых пластическому деформированию при разном давлении, значительно возрастает при повышении давления обработки (рис. 4). При этом относительное увеличение абсолютного значения энтальпии одинаково для различных полисахаридов, что, видимо, свидетельствует об общем механизме тех изменений в веществах, которые выражаются в росте интенсивности эндотермического процесса.

Интенсивность эндо-пиков в полисахаридах при постоянном давлении увеличивалась на начальных стадиях деформирования, а при углах поворота наковален больше 150° – 200° практически не изменялась. При предельном деформировании относительное изменение энтальпии для всех полисахаридов различалось мало (рис. 5).

Таким образом, во всех выбранных для исследования объектах при нагревании в одном и том же температурном диапазоне протекают эндотермические процессы, указывающие на разрушение межмолекулярных связей, объяснить природу которых на основе полученных данных не представляется возможным.

В дальнейшем детальное изучение особенностей поведения эндотермических пиков были проведены на примере МКЦ.

Представляло интерес исследовать зависимость между содержанием воды в исследуемых полимерах и параметрами эндотермических процессов. С этой целью образцы МКЦ для удаления воды прогревали при 120 – 130°C в течение 20 мин, а

затем определяли изменение массы образцов вследствие сорбции атмосферной влаги как на прогретых образцах, так и на образцах, прогретых и подвергнутых деформированию под давлением. Результаты таких измерений представлены на рис. 6. Видно, что предельное увеличение массы одинаково как для исходной осушенной МКЦ, так и для обработанной под давлением, а вот скорость сорбции воды исходной МКЦ существенно выше, чем МКЦ, подвергнутой пластическому деформированию. Время, за которое в исходной МКЦ достигается предельное изменение массы, составило 1 ч, а у обработанной под давлением 6–7 ч.

Наряду с измерениями количества сорбируемой осушенными образцами воды была определена энтальпия эндотермического пика на исходных осушенных и подвергнутых обработке под давлением образцах в зависимости от времени пребывания при комнатных условиях.

На рис. 7 представлены зависимости интенсивности эндопиков в образцах исходной осушенной МКЦ и подвергнутой обработке под давлением от времени пребывания в атмосферных условиях. В образцах исходной МКЦ уже через 1 ч полностью восстанавливалась величина эндотермического пика, а в образцах, прошедших обработку под давлением, предельное значение энтальпии было достигнуто за 6–7 ч и составило 100 – 110 Дж/г, что вдвое меньше значения, полученного при обработке под давлением МКЦ, сохранившей сорбированную воду.

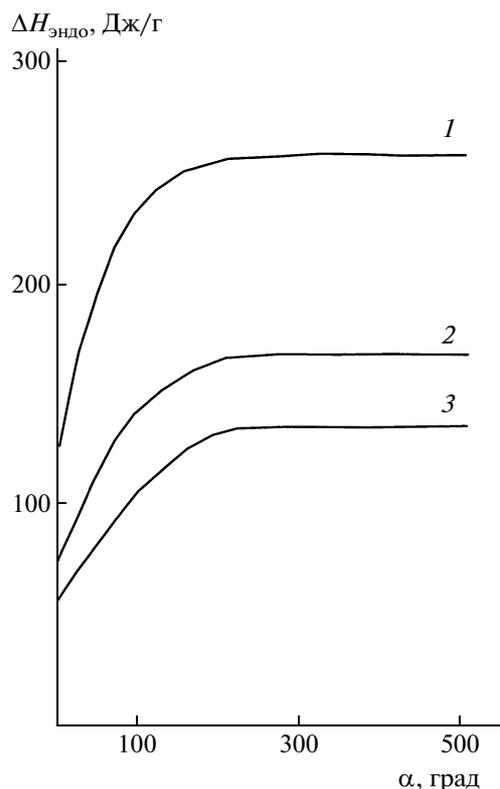


Рис. 5. Зависимости энтальпии эндотермического процесса ΔH для хитина (1), МКЦ (2) и метилцеллюлозы (3) от угла поворота наковален α .

Следовательно, высокой скорости сорбирования атмосферной влаги высушенными образцами МКЦ соответствует быстрое восстановление эндотермического пика. В деформированных образцах скорость сорбирования воды ниже, и этому соответствует более медленное восстановление энтальпии эндотермического пика.

Для подтверждения вывода о влиянии сорбированной воды на формирование эндотермического пика осушенные образцы МКЦ вакуумировали при остаточном давлении 2×10^{-3} мм рт. ст. Даже через 3 ч вакуумирования в образцах не удалось зарегистрировать никаких тепловых процессов. В то же время через 1 ч пребывания на воздухе масса образцов, хранившихся в течение 3 ч под вакуумом, увеличивалась на 2.5–3.0%, а на термограммах был зарегистрирован эндотермический пик с энтальпией 70–75 Дж/г.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что существование эндотермического процесса в целлюлозе связано с присутствием в образцах воды. В то же время полученные результаты не дают ответа на вопрос о влиянии пластического деформирования под давлением на увеличение энтальпии эндотермического процесса.

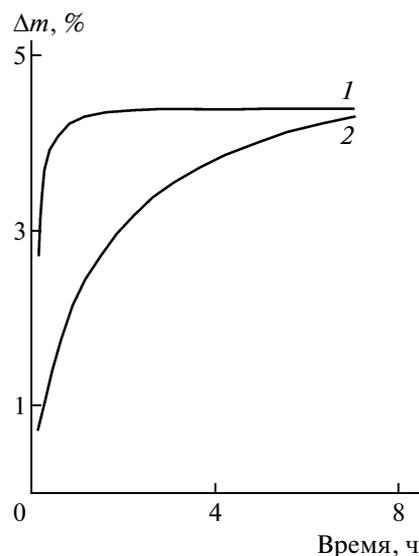


Рис. 6. Изменение массы Δm в МКЦ, прогретой при 120°C , от времени пребывания при комнатных условиях: 1 – исходная; 2 – обработанная при 1.5 ГПа.

Эндотермический процесс, как в исходных образцах полисахаридов, так и в образцах, обработанных под давлением, можно полностью устранить путем нагревания. Нагревание как до 120°C , так и до 190°C приводит к одинаковому результату. При хранении прогретых исходных образцов МКЦ при комнатных условиях полностью восстанавливалась интенсивность (энтальпии) эндотермического процесса. На его обратимость в деформированных образцах указывают данные, полученные для осушенных образцов МКЦ, подвергнутых обработке под давлением. Однако в таких образцах интенсивность эндотермического пика не восстанавливалась полностью.

В этой связи представляло интерес исследовать интенсивность эндотермического процесса в образцах МКЦ, обработанных под давлением и прогретых до разной температуры, после длительного хранения при комнатных условиях. Образцы МКЦ, обработанные под давлением, в течение 10 мин выдерживали при разной температуре в диапазоне $40\text{--}220^\circ\text{C}$, хранили при комнатных условиях в течение трех дней, а потом проводили ДСК-анализ.

Результаты измерений свидетельствуют о том, что при комнатной температуре в образцах, которые после обработки под давлением не подвергали нагреванию, протекают релаксационные процессы, приводящие к снижению энтальпии эндотермического пика. Прогревание при 40°C вызывало снижение интенсивности эндотермического пика до 145–155 Дж/г; после прогревания при 80°C энтальпия эндотермического пика уменьшалась до 40–60 Дж/г. Прогревание образцов в диапазоне $120\text{--}200^\circ\text{C}$ приводило к полному устранению эндотермического процесса. Однако после хране-

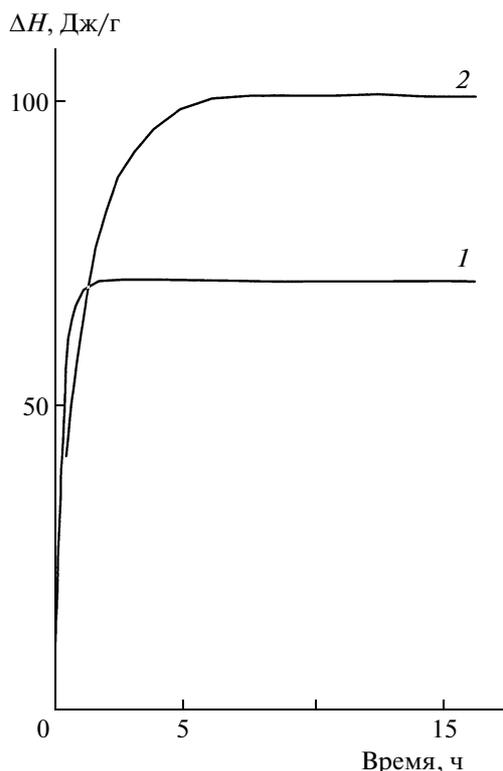


Рис. 7. Энтальпия эндотермического процесса ΔH в МКЦ, прогретой при 120°C , от времени пребывания при комнатных условиях: 1 – исходная; 2 – обработанная при 1.5 ГПа.

ния при комнатной температуре в течение трех суток во всех образцах был зарегистрирован эндотермический пик с энтальпией 120 Дж/г (рис. 8). После прогревания при 220°C – температуре, близкой к T_c целлюлозы, и трехдневного хранения при комнатной температуре также происходило восстановление эндотермического пика, но только до 95 Дж/г.

Таким образом, в образцах МКЦ, обработанных под давлением, а также дополнительно прогретых после обработки под давлением, при комнатной температуре протекают релаксационные процессы, приводящие как к снижению интенсивности эндотермического процесса, так и к его увеличению. Необходимо подчеркнуть, что релаксационные процессы протекают в образцах, которые после обработки под давлением либо вообще не нагревали, либо нагревали до температур ниже T_c .

Как было отмечено выше, в образцах МКЦ в результате обработки под давлением наблюдается переход из структуры Ц-I в структуру Ц-II. В этой связи представляло интерес подвергнуть обработке под давлением образцы целлюлозы со структурой Ц-II (гидратцеллюлоза). В исходной гидратцеллюлозе энтальпия эндотермического пика до-

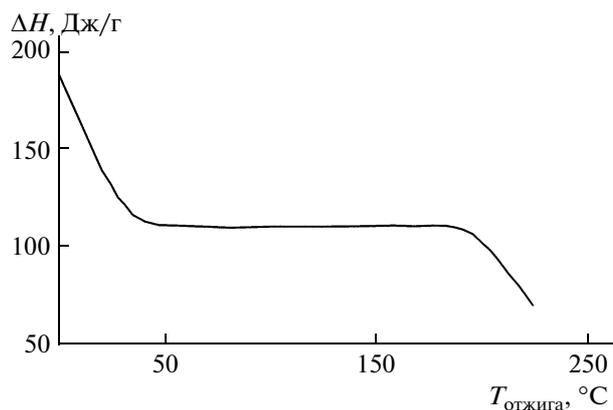


Рис. 8. Энтальпия эндотермического процесса ΔH после отжига при разной температуре и хранения в течение 3 суток при нормальных условиях.

стигала 110 Дж/г, а после обработки под давлением 1.5 ГПа интенсивность пика составила 125 Дж/г.

Таким образом, образцы МКЦ, подвергнутые пластическому деформированию под давлением и последующему нагреванию для устранения эндотермического процесса, релаксируют в состояние, в котором энтальпия эндотермического пика совпадает с энтальпией пика в гидратцеллюлозе.

Результаты рентгеноструктурного исследования различных образцов МКЦ и гидратцеллюлозы приведены на рис. 9. Данные для исходных препаратов существенно различались. Дифрактограммы образцов МКЦ и гидратцеллюлозы, полученные сразу после обработки под давлением, были близки по форме и угловому положению.

Дифрактограммы образцов МКЦ, прогретых до 200°C , практически не отличались от дифрактограмм образцов, хранившихся в течение длительного времени при комнатных условиях.

Полученные результаты позволяют предположить, что увеличение энтальпии эндотермического процесса в образцах МКЦ, подвергнутых пластическому деформированию под давлением, может быть частично связано с переходом целлюлозы из структурной формы Ц-I, для которой энтальпия эндо-процесса составляет 70 Дж/г, в структурную форму Ц-II с энтальпией 110–120 Дж/г.

Воздействие высокого давления интенсифицирует процесс инъекции электронов в диэлектрики [26] и, как было установлено в работе [27], инжектированные электроны могут проникать в полимеры на глубину до 30–40 мкм. Структурные дефекты, образующиеся в обрабатываемых полимерах в процессе пластического деформирования, представляют собой ловушки для инжектированных электронов. Таким образом, в веществе формируется система электрических зарядов.

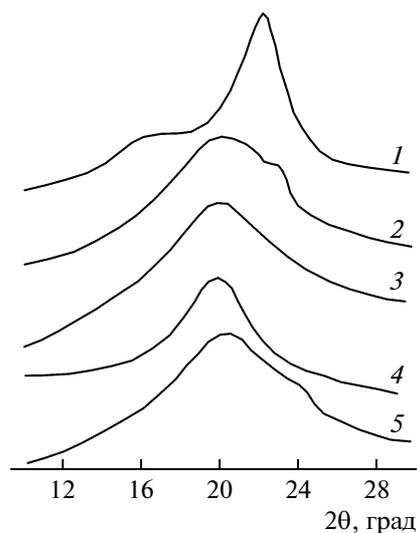


Рис. 9. Дифрактограммы различных образцов МКЦ и гидратцеллюлозы: 1 – исходная МКЦ, 2 – МКЦ сразу после обработки под давлением 2 ГПа, 3 – МКЦ после хранения при комнатных условиях в течение 9 месяцев или прогревания до 200°C, 4 – исходная гидратцеллюлоза, 5 – гидратцеллюлоза после обработки под давлением 2 ГПа.

Поскольку образцы должны сохранять электрическую нейтральность, появление в полимерах электронов должно компенсироваться поляризацией функциональных групп или фрагментов макроцепей. Это может приводить к изменению характера и энергии межмолекулярного взаимодействия.

Ячейка, в которой осуществляли деформирование образцов под давлением, представляет собой конденсатор; между двумя проводящими обкладками (наковальнями) находится слой диэлектрика (обрабатываемый полимер). Процессы, протекающие в материале диэлектрика, должны зависеть от состояния обкладок такого конденсатора, которые могут быть либо заземлены (что будет способствовать стеканию зарядов), либо изолированы.

Процесс инъекции электронов из металла наковален в диэлектрик обуславливает возникновение на границе раздела металл–диэлектрик двойных электрических слоев. Между соприкасающимися поверхностями могут возникать сильные адгезионные связи. При изучении зависимости интенсивности эндотермических пиков в образцах МКЦ от угла поворота наковален было замечено, что при малых углах поворота наковален образцы легко снимались с поверхности наковален в виде хорошо сформированных, прозрачных, слабо окрашенных в желто-зеленый цвет дисков, а при больших углах поворота образцы прилипали к поверхности наковален.

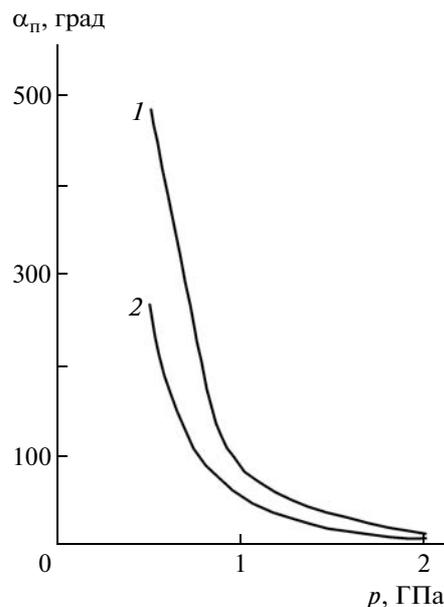


Рис. 10. Зависимости предельного угла α_p от давления обработки для образцов МКЦ, обработанных на заземленных (1) и на изолированных наковальнях (2).

Для выяснения особенностей формирования зарядов на границе полимер–металл при разном давлении были определены критические углы поворота наковален, после которых происходило прилипание образцов к поверхности наковален. На рис. 10 приведены зависимости критического угла от давления обработки для заземленных и изолированных наковален. Полученные результаты позволяют уверенно заключить, что формирование поверхностных зарядов, отвечающих за возникновение адгезионной связи между материалом образца и поверхностью наковальни, существенно зависит от электрофизических условий проведения экспериментов под давлением – на заземленных наковальнях формирование таких связей идет быстрее, чем на изолированных.

Однако еще более важным результатом обработки МКЦ на изолированных наковальнях было то, что энтальпия эндотермического пика составила 120 Дж/г, в то время как на заземленных наковальнях при обработке под давлением 1.5 ГПа – 190 Дж/г.

Повлиять на зарядовые состояния, формируемые в образцах в процессе пластического деформирования, можно не только путем обработки на заземленных или изолированных наковальнях.

При обработке образцов под давлением можно выделить процесс формирования структурных дефектов, которые могут захватывать заряды, и процесс инъектирования электронов из металла наковален в материал образца. Первый из названных процессов по данным работы [27] в диапазо-

не 1–6 ГПа практически не зависит от давления, а определяется величиной деформации; второй процесс усиливается по мере повышения давления обработки образцов. При пластическом деформировании часть структурных дефектов с захваченными электронами выходит из образца, но в то же время происходит формирование новых дефектов, т.е. система находится в состоянии динамического равновесия. Таким образом, если сначала образцы подвергнуть пластическому деформированию под определенным давлением, а потом, не прекращая деформирования образцов (т.е. поддерживая на постоянном уровне количество структурных дефектов), снижать давление, уменьшая количество инжектируемых электронов (“деформирование при снижении давления”), то в результате структурные дефекты с захваченными электронами удаляются из образца, и количество зарядов в образцах существенно уменьшается.

Оказалось, что энтальпия эндотермического пика в образцах МКЦ, обработанных под давлением 1.5 ГПа по схеме деформирования при снижении давления, составила 120 Дж/г.

Количество зарядов, сформировавшихся в образцах в процессе пластического деформирования, можно уменьшить, подвергнув их УФ-облучению. При такой обработке электроны выбиваются из структурных ловушек глубиной до 2.5 эВ. Оказалось, что в облученных образцах МКЦ, предварительно обработанных под давлением 1.5 ГПа на заземленных наковальнях, энтальпия эндотермического процесса равна 140 Дж/г.

Неполная релаксация энтальпии эндотермического процесса в данном случае может быть связана с тем, что энергия части структурных ловушек в жесткоцепном полимере, находящемся при температуре много ниже T_c , превышает 2.5 эВ.

Все исследованные полисахариды, в которых протекает эндотермический процесс, содержат гидроксильные группы, способные к образованию водородных связей как с родственными группами полисахарида, так и с молекулами сорбированной воды. Результаты экспериментов с осушенными образцами МКЦ позволяют заключить, что эндотермический процесс в данном случае связан с разрушением связи гидроксил полисахарида—молекула воды.

Увеличение энтальпии эндотермического процесса в результате пластического деформирования под высоким давлением в случае МКЦ частично может быть связано с переходом целлюлозы из структурной формы Ц-I в форму Ц-II, которая характеризуется более высокими значениями энтальпии.

В процессе пластического деформирования в полимерных образцах формируется большое количество структурных дефектов, способных захватыва-

ть электроны, инжектированные в образец из металла наковален. Таким образом, в образцах возникает система локальных электрических полей, которые могут вызвать поляризацию как функциональных групп на макромолекуле, так и целых фрагментов макромолекул. Это должно приводить к увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия, поскольку наряду с ван-дер-ваальсовым взаимодействием будет осуществляться и поляризационное.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Сапрыгин ОН., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1311.
2. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
3. Купцов С.А., Ерина Н.А., Минина О.Д., Жорин В.А., Прут Э.В., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 529.
4. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
5. Жорин В.А., Шаулов А.Ю., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 841.
6. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 397.
7. Крючков А.Н., Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 150.
8. Жорин В.А., Крючков А.Н., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 209.
9. Жорин В.А., Свистунов В.С., Зеленецкий А.Н., Решетников И.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 4. С. 687.
10. Роговин З.А., Шорыгина Н.Н. // Химия целлюлозы и ее спутников. М.; Л.: Госхимиздат, 1953. С. 61.
11. Роговин З.А. // Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972. С. 42.
12. Папков С.П., Файнберг Э.З. // Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. С. 90.
13. Якобсон М.К., Эриньш П.П. // Химия древесины. 1981. № 3. С. 3.
14. Шахзадян Э.А., Квачев Ю.П., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1298.
15. Белуза Я.М., Жорин В.А., Иванов В.В., Эпштейн Я.В., Быков В.А., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 6. С. 1394.
16. Белуза Я.М., Быков С.И., Эпштейн Я.В., Жорин В.А., Иванов В.В., Ениколопан Н.С. // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1986. № 4. С. 8.
17. Роговина С.З., Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1255.

18. Жорин В.А., Марченко Г.Н., Жбанков Р.Г., Шипина О.Т., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 712.
19. Гравитис Я.А., Богданов А.Ю., Кокоревич А.Г., Жаров А.А., Тэээр Р.Э., Жулин В.М., Липпмаа Э.Т. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 1413.
20. Круглицкий Н.Н., Полищук Т.Н., Привалко В.П., Вязьмитина О.М. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 10. С. 1250.
21. Захаров А.Г., Пелипец О.В., Воронова М.И., Прусов А.Н., Гиричев Г.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1717.
22. Топчиева И.Н., Панова И.Г., Попова Е.И., Матухина Е.В., Гроховская Т.Е., Спиридонов В.В., Герасимов В.И. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 588.
23. Зеленецкий С.Н. // Пласт. массы. 1995. № 1. С. 29.
24. Ratto J.A., Hatakeyama T. // Polymer. 1995. V. 36. № 15. P. 2915.
25. Берлин Ю.А., Бешенко С.И., Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 911.
26. Жорин В.А., Луццейкин Г.А., Разумовская И.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2163.
27. Жорин В.А., Шашкин Д.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 1. С. 144.

УДК 541(64+49):533.15

ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФОНАТ-СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

© 2010 г. Н. Н. Смирнова*, Ю. А. Федотов**, В. А. Тверской***

*Владимирский государственный университет
600000 Владимир, ул. Горького, 87

**Закрытое акционерное общество научно-технический центр “Владипор”
600016 Владимир, ул. Б. Нижегородская, 77

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

Поступила в редакцию 11.02.2009 г.

Принята в печать 09.09.2009 г.

Изучены газоразделительные свойства мембран, полученных на основе сульфонатсодержащего ароматического полиамида и алифатических полиаминов. Методами потенциометрии, ИК-спектроскопии и элементного анализа показано, что образующиеся в этих системах интерполимерные комплексы стабилизируются главным образом за счет электростатических сил, а степень превращения в них определяется основностью полиамина и условиями проведения интерполимерной реакции. Установлена взаимосвязь природы полиамина, состава интерполимерного комплекса и степени превращения в нем с газоразделительными характеристиками мембран.

Среди материалов, используемых при изготовлении газоразделительных мембран, значительный интерес вызывают системы, способные к селективному выделению кислых газов, в частности диоксида углерода. Диоксид углерода является удобным модельным газом, закономерности переноса которого могут быть распространены на процессы трансмембранного переноса других реакционноспособных газов. Кроме того, разработка высокоэффективных мембран для выделения диоксида углерода связана с решением ряда практических задач, в частности регулирования состава газовой смеси экологически замкнутых систем [1].

Интерполимерные комплексы (ИПК) в качестве материалов газоразделительных мембран, интересных с точки зрения возможного практического использования, пока не нашли широкого применения. Однако известны работы [2–4], в которых показана возможность использования для выделения кислых газов мембран с диффузионным слоем на основе полимеров с функциональными группами. Эффективность применения таких мембран связана с возможностью реализации в них механизма “облегченного транспорта”, заключающегося в избирательном обратимом взаимодействии выделяемого компонента газовой смеси с иммобилизованным в ма-

териале мембраны подвижным носителем и трансмембранном переносе образовавшегося комплекса. Необходимым условием такого переноса является реализация в мембране непрерывной фазы, по которой возможен перенос этого комплекса и носителя. Чаще всего такую роль выполняет ионная фаза, содержащая сорбированную воду [5], по которой и происходит трансмембранный перенос.

Для “облегченного переноса” диоксида углерода в полимерных мембранах кроме реакции его взаимодействия с водой



могут быть использованы реакции с гидроксид-ионами с образованием бикарбонат-иона



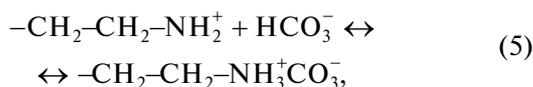
а также первичными и вторичными аминами, приводящими к соответствующим карбаматам:



В работе [6] при изучении газопроницаемости композитных мембран из смеси полиэтиленimina, эпоксидной смолы и поливинилбутираля было сделано предположение, что в присутствии паров воды кроме гидратации CO_2 по реакциям (1) и

E-mail: smirnovann@list.ru (Смирнова Наталья Николаевна).

(2) происходит обратимая химическая реакция иммобилизации бикарбонат-иона:

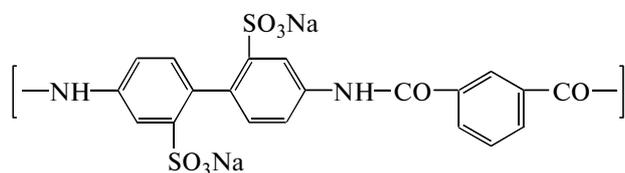


чем объясняется повышенная растворимость CO_2 в этих мембранах по сравнению с его растворимостью в нейтральных мембранах или воде. По мнению авторов работы, в условиях, существующих в данной мембране (рН 11), диоксид углерода в основном находится в виде бикарбонат-иона, скорость образования и диффузия которого и определяют разделительные характеристики материала.

Перспективность применения ИПК как газоразделительных материалов, включающих противоположно заряженные функциональные группы, обусловлена несколькими основными причинами: особенностью структуры комплексов, гидрофобно-гидрофильный баланс которых можно регулировать за счет изменения природы взаимодействующих компонентов и путем варьирования условий протекающих реакций (рН среды, природы растворителя, ионной силы раствора), влияя тем самым на сорбционные свойства получаемых материалов; возможностью изменения природы и количества свободных химически активных функциональных групп, в том числе аминокрупп, за счет изменения соотношения полиэлектролитов в комплексе; интерполимерные реакции могут сопровождаться образованием низкомолекулярных соединений, способных выполнять функцию носителей, в частности гидроксил-ионов, количественное содержание которых регулируется степенью превращения в реакции интерполимерного взаимодействия.

Можно ожидать, что вклад каждого из этих факторов будет являться определяющим для реализации механизма облегченного транспорта диоксида углерода.

В настоящей работе объектами исследования являлись ИПК поли-*n*-(2,2'-дисульфонат натрия)дифениленизофталамида (ПСА):



и алифатических полимеров, содержащих слабо основные аминокруппы: полиэтиленполиамин (ПЭПА), полиэтиленимин (ПЭИ) и поли-N-(2-аминоэтил)акриламида (ПАЭАА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали образцы полиамида с $M_n = (1.0-3.2) \times 10^4$, синте-

зированного по методике, описанной в работе [7], поликонденсацией функционализованного диамина и дихлорангидрида изофталевого кислоты в водно-органической среде в присутствии соединений основного характера при комнатной температуре. Полученный полимер осаждали ацетоном. Водный раствор полимера очищали от низкомолекулярных примесей диализом в целлюфановых пакетах.

ПЭИ фирмы "Serve" (Германия) (в виде водного раствора с концентрацией 51.3 мас. %), $M_n = 1.0 \times 10^4$, фракция ПЭПА (ТУ 6-02-594-85) с характеристической вязкостью 0.14 дл/г в 0.4 М растворе хлорида натрия, ПАЭАА (в виде водного раствора с концентрацией 15.27 мас. %) $M_w = 1.6 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.5$ использовали без дополнительной очистки. Содержание первичных, вторичных и третичных аминокрупп в полиаминах рассчитывали на основании данных потенциометрического титрования, проводившегося после связывания первичных аминокрупп эндиксовым ангидридом и ацилирования уксусным ангидридом первичных и вторичных аминокрупп¹. Для сравнительной характеристики основных свойств полиаминов использовали значения pK_a ($\beta_i = 0.5$), определенные из зависимостей $pH + \lg[\beta_i/(1 - \beta_i)]$ от β_i , полученных на основе кривых потенциометрического титрования их водных растворов раствором 0.1 N HCl [8]. На титрование отбирали навески образцов, соответствующие 0.1 моль/экв. титруемого азота. Значения pK_a находили по уравнению [9]

$$pK = pH + \lg[\beta_i/(1 - \beta_i)],$$

где β_i — доля протонированных аминокрупп в полимере.

Для потенциометрического титрования растворов полиэлектролитов и комплексов применяли потенциометр рН-340 со стеклянным электродом в качестве измерительного. Измерения проводили при постоянном перемешивании. В качестве титранта использовали 0.1 N раствор HCl. Порции титранта вводили в раствор полиаминов или их смесей с ПСА с интервалом 3 мин, достаточным для установления постоянных значений рН.

Растворы ИПК получали смешиванием в заданных соотношениях при интенсивном перемешивании водных растворов ПСА и полиаминов с концентрацией 0.005–0.01 моль/л.

Степень превращения θ в изученных системах определяли как отношение числа солевых связей между полиионами к их максимально возможному расчетному числу. Расчеты проводили на осно-

¹ Исследования были проведены в открытом акционерном обществе "Полимерсинтез" (г. Владимир) под руководством Е.А. Емелина.

вании данных потенциометрического титрования по уравнению [10]

$$\theta c_0 = n/V + [\text{OH}^-] - ((K_w/K_a)c_0)^{1/2},$$

где n – количество молей 0.1 N HCl, V – объем реакционной смеси, л, K_w – ионное произведение воды, K_a – кислотная характеристическая константа ионизации полиамина, c_0 – концентрация функциональных групп полиэлектролита, моль/л.

Пленочные материалы получали путем полива водно-аммиачных растворов соответствующих ИПК на стеклянную подложку с сушкой их при комнатной температуре.

Для определения содержания серы в образцах использовали метод Шенигера, заключающийся в сжигании образцов в колбе, наполненной кислородом, в присутствии платинового катализатора, с последующим окислением продуктов сгорания пероксидом водорода и титрованием образующегося сульфат-иона 0.02 N раствором азотнокислого бария [11]. Количество натрия в образцах определяли после сжигания их навески массой 0.5–1.0 г в муфельной печи при температуре 800°C. Образующийся сухой остаток растворяли в 30 мл дистиллированной воды. С помощью иономера И-500 с ионселективным электродом ЭЛИС-112 Na измеряли активность ионов натрия в приготовленном растворе.

Для оценки степени превращения в пленочных образцах, полученных на основе изученных систем, использовали элементный анализ на содержание натрия, который выполняли для образ-

цов ПСА и отмытых в водно-органической среде образцов ИПК. Степень превращения в ИПК рассчитывали по формуле

$$\theta = (c_0 - c_k)/c_0$$

(c_0 – концентрация натрия в ПСА, мг/л, c_k – концентрация натрия в ИПК, мг/л).

Расчеты выполняли на основе экспериментальных данных, полученных для образцов ПСА и ИПК, содержащих одинаковое количество полиамида. Данные элементного анализа по сере использовали для контроля возможного вымывания ПСА из ИПК в области низких значений степеней превращения.

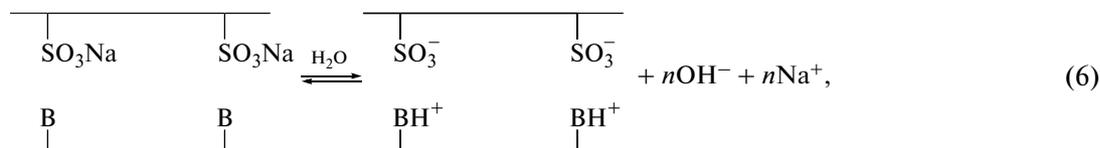
ИК-спектры воздушно-сухих образцов регистрировали на спектрофотометре “Спекорд М-80”.

Испытания на прочность и относительное удлинение при разрыве проводили на воздушно-сухих образцах пленок размером 150 × 10 мм при скорости растяжения 50 мм/мин по ГОСТ 14236-80.

Газопроницаемость исследовали хроматографическим методом (газовая смесь CO₂: N₂ = 1 : 9 по объему) при 20°C с отводом пенетранта гелием при относительной влажности обоих потоков ~90%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Смешение растворов ПЭИ, ПЭПА и ПАЭАА с раствором ПСА способствует увеличению pH среды, что указывает на протекание в рассматриваемых системах интерполимерных реакций



где В – первичные, вторичные, третичные аминогруппы, приводящих к образованию ИПК, стабилизированных электростатическими силами [12]. Результаты анализа ИК-спектров пленочных образцов подтверждают тот факт, что электростатическое взаимодействие между функциональными группами ПСА и полиаминов следует рассматривать как основной вид взаимодействия, стабилизирующего ИПК. В ИК-спектрах ПСА имеются полосы поглощения Амид I (валентные колебания $\nu_{\text{C=O}}$), Амид II (сопряженные колебания $\nu_{\text{C-N}}$ и $\delta_{\text{N-H}}$), асимметричных и симметричных валентных колебаний SO₂ в группе –SO₃Na с максимумами 1650, 1520, 1227 и 1202, 1045 и 1035 см⁻¹ соответственно [13]. Введение в композицию ПЭПА не влияет на симметричные валентные колебания иона –SO₃⁻. Однако при этом

наблюдается увеличение расщепления полосы, соответствующей асимметричным валентным колебаниям, и ее смещение с 1227 и 1202 до 1222 и 1187 см⁻¹ соответственно. Ранее проведенные исследования полистиролсульфоновой кислоты и ее солей с различными катионами [14] показали, что величину расщепления полосы асимметричных валентных колебаний –SO₃⁻ можно рассматривать как относительную меру силы взаимодействия между анионом и соответствующими катионами. В этой же работе отмечено, что на расщепление полосы значительное влияние оказывают гидрофобные взаимодействия. Для натриевой соли ПСА и его комплекса с ПЭПА расщепление составляет 25 и 35 см⁻¹.

Расчеты на основе данных потенциометрического титрования растворов ИПК показали, что

Таблица 1. Влияние pH и продолжительности реакции на степень превращения в комплексах ПСА–ПЭПА стехиометрического состава

Образец, №	Условия реакции		Элементный анализ, мас. %		Степень превращения θ
	pH	время	S	Na	
1	4	15 с	8.39	3.42	0.50
2	4	20 ч	8.48	1.71	0.75
3	3	15 с	8.83	3.08	0.55
4	3	20 ч	8.68	1.99	0.71
5	2	15 с	8.45	2.67	0.61
6	2	20 ч	8.55	1.85	0.73
7	1	15 с	8.63	0.96	0.86
8	1	20 ч	9.04	0.68	0.90

Таблица 2. Влияние природы полиамина на газоразделительные характеристики ИПК (толщина пленочных образцов 15 мкм)

Полиамин	Проницаемость $p \times 10^5$, $\text{см}^3/\text{см}^2 \text{ с атм}$		$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
	N ₂	CO ₂	
ПАЭАА	2.86	20.00	7
ПЭИ	1.02	18.40	18
ПЭПА	1.54	165.40	107

при pH 9.5 степень превращения в комплексах ПСА–ПЭИ, ПСА–ПАЭАА и ПСА–ПЭПА равна 0.15, 0.20 и 0.30. Значения pK_a ($\beta_i = 0.5$) ПЭИ, ПАЭАА и ПЭПА составляют 6.70, 7.30 и 8.85. Полученные результаты позволяют расположить исследованные полиамины в следующий ряд по степени увеличения основных свойств: ПЭИ–ПАЭАА–ПЭПА.

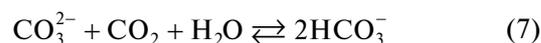
Все изученные системы содержали слабоосновный полиамин, следовательно, главным фактором, регулирующим степень превращения в них, является pH среды. В табл. 1 представлены результаты исследований влияния pH и продолжительности обработки образцов на степень превращения в ИПК ПСА с ПЭПА стехиометрического состава. Видно, что, изменяя pH среды и время обработки пленок, для одной и той же комплексообразующей системы можно получить ИПК со степенью превращения от 0.5 до 0.9.

Увеличение количества солевых связей в ИПК приводит к изменению водопоглощения и деформационно-прочностных свойств пленочных материалов. Так, для ИПК стехиометрического состава ПСА–ПЭПА (образцы 1 и 8) изменение степени превращения с 0.5 до 0.9 сопровождается снижением водопоглощения с 500 до 27%, проч-

ность на разрыв при этом уменьшается с 67.0 до 52.0 МПа, а относительное удлинение при разрыве падает практически в 2 раза: с 11.0 до 6.0% [15].

Исследование газопроницаемости пленочных материалов, полученных путем полива водно-аммиачных растворов соответствующих ИПК стехиометрического состава, показало, что пленки на основе систем ПСА–ПАЭАА и ПСА–ПЭИ характеризуются достаточно низкой проницаемостью по диоксиду углерода и невысокой селективностью CO₂/N₂ (табл. 2). Замена этих полиоснований на ПЭПА приводит к росту проницаемости диоксида углерода. Из табл. 2 следует, что проницаемость азота изменяется не так значительно. Вследствие этого увеличивается селективность выделения диоксида углерода из его смесей с азотом. Как отмечено в работе [16], проницаемость мембран, содержащих функциональные группы, для водорастворимых газов, в частности диоксида углерода, зависит от формирования сплошной фазы, содержащей сорбированную воду, по которой происходит перенос диоксида углерода как в свободном (растворенный газ), так и в связанном ((би)карбонат-ионы) виде. Пленочные материалы, полученные на основе всех исследованных комплексов, характеризуются высоким водопоглощением: 700, 900 и 500% для ИПК стехиометрического состава ПСА–ПЭИ, ПСА–ПАЭАА, ПСА–ПЭПА соответственно. Так как испытания проводили на влажных газовых смесях, высокую проницаемость диоксида углерода при изменении природы полиамина в ИПК нельзя отнести за счет изменения влагосодержания мембраны.

Процесс комплексообразования во всех изученных системах сопровождался выделением гидроокиси натрия. В работе [17] отмечено, что наличие в материале мембраны органических и неорганических соединений щелочного характера, взаимодействующих с диоксидом углерода, является причиной ее высокой эффективности даже при отделении диоксида углерода из смесей, содержащих другие кислые газы. Взаимодействие гидроокиси натрия с диоксидом углерода сопровождается образованием (би)карбоната натрия (реакция (2)). Вклад этих соединений в реализацию механизма “облегченного транспорта” был детально рассмотрен для жидких мембран [18]. Авторы отмечали, что наряду с поглощением CO₂ растворами карбонатов щелочных металлов происходит реакция



В исследуемых интерполимерных системах количество образующейся гидроокиси натрия определяется состоянием равновесия соответствующей интерполимерной реакции (реакция (6)). Поскольку наибольшая степень превращения (при одинаковых условиях протекания про-

Таблица 3. Влияние состава ИПК из ПСА–ПЭПА на газоразделительные характеристики мембран

Образец, №	$c_{\text{ПЭПА}}/c_{\text{ПСА}}$, моль-звено/моль-звено	Толщина образца, мкм	Проницаемость $p \times 10^5$, см ³ /см ² с атм		$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
			N ₂	CO ₂	
1	1.0	10	1.82	67.90	37
2	1.3	20	0.87	75.40	87
3	2.0	15	1.54	165.40	107
4	2.4	15	0.98	113.50	116
5	4.0	15	1.41	158.60	112
6	5.0	15	0.61	80.50	132

песса комплексообразования) наблюдается в ИПК с участием ПЭПА, именно в данном случае количество образующегося низкомолекулярного электролита в системе максимально.

Для установления роли гидроокиси натрия в реализации механизма “облегченного транспорта” были исследованы газоразделительные характеристики пленочных образцов на основе ИПК из ПСА и ПЭПА стехиометрического состава, отмытых в водно-органической среде. Оказалось, что отмывка образцов приводит к снижению проницаемости диоксида углерода почти на два порядка: с 1.7×10^{-3} до 4.0×10^{-5} см³/см² с атм. Изменение условий комплексообразования (снижение рН до 1) и последующее отмывание пленочных образцов вызывает еще большее снижение проницаемости диоксида углерода до 1.7×10^{-5} см³/см² с атм. Последнее может быть связано не только с удалением гидроокиси натрия из мембраны, но и с изменением гидрофобно-гидрофильного баланса в ИПК вследствие уменьшения количества свободных функциональных групп, что обуславливает существенное снижение водопоглощения образцов (до 27%), как отмечалось выше.

На пленочных образцах на основе ИПК из ПСА и ПЭПА, было изучено влияние соотношения концентраций полиэлектролитов на газопроницаемость (табл. 3). Как видно, при увеличении содержания полиамина до стехиометрического состава получаемого ИПК (образец 3) растет проницаемость диоксида углерода с 6.79×10^{-4} до 1.65×10^{-3} см³/см² с атм. Дальнейшее повышение содержания ПЭПА принципиально не изменяет газоразделительные свойства пленок: сохраняются высокие величины селективности. Несмотря на то, что при значительном избытке ПЭПА (образец 6) проницаемость диоксида углерода уменьшается до 8.05×10^{-4} см³/см² с атм, разделительные характеристики материала остаются высокими.

Обращает на себя внимание тот факт, что газоразделительные свойства пленок, включающих в качестве полиоснования ПЭПА, почти на поря-

док превышают аналогичные показатели для образцов с ПЭИ и ПАЭАА (табл. 1). Особенность ПЭПА заключается в том, что достаточно короткие цепи этого полимера, содержащегося в избытке, могут выполнять в получаемых материалах роль пластификатора. Это подтверждают результаты исследования деформационно-прочностных свойств пленочных образцов. Как видно из данных табл. 4, материалы, содержащие ПЭПА в качестве полиоснования, характеризуются высоким относительным удлинением при разрыве, а введение в комплексообразующую систему значительного избытка ПЭПА увеличивает их значение до 63%. Факт роста газопроницаемости при введении пластифицирующих добавок в полимерные материалы был описан ранее [19, 20].

Таким образом, перенос диоксида углерода в материалах на основе ИПК в основном происходит по механизму “облегченного транспорта” через образование бикарбоната. При взаимодействии ароматических полиамидов с сульфонатными группами и полиаминов выделяется гидроокись натрия, взаимодействие которой с

Таблица 4. Механические свойства пленочных образцов на основе ИПК

Полиамин	$c_{\text{полиамин}}/c_{\text{ПСА}}$, моль-звено/моль-звено	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение, %
ПАЭАА	1.0	110.0 ± 11.0	5.5 ± 2.0
ПАЭАА	2.0	100.0 ± 8.0	5.0 ± 2.0
ПАЭАА	4.0	88.0 ± 7.0	2.0 ± 0.5
ПЭИ	1.0	56.0 ± 6.0	8.0 ± 1.0
ПЭИ	2.0	46.0 ± 7.0	10.0 ± 2.0
ПЭИ	4.0	62.0 ± 8.0	10.0 ± 1.0
ПЭПА	1.0	78.7 ± 3.0	13.0 ± 2.5
ПЭПА	2.0	67.0 ± 6.0	11.0 ± 1.0
ПЭПА	4.0	75.0 ± 6.0	25.0 ± 2.5
ПЭПА	5.0	78.0 ± 4.0	54.5 ± 2.0
ПЭПА	6.0	82.0 ± 6.5	63.0 ± 8.0

диоксидом углерода приводит к образованию (би)карбонат-ионов. Количественное содержание низкомолекулярного электролита в системе определяется степенью превращения в соответствующей интерполимерной реакции и зависит от основности полиамина и условий взаимодействия полимерных электролитов. Использование ПЭПА в качестве полиоснования значительно улучшает газоразделительные характеристики мембран из ИПК. В ряду исследованных полиаминов ПЭПА является самым сильным полиоснованием, что при прочих равных условиях способствует формированию на его основе ИПК с максимальной степенью превращения. Кроме того, ПЭПА является пластификатором исследованных систем.

Авторы благодарят А.В. Бильдюкевича за предоставленные образцы ПАЭАА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьякова М.Г., Тверской В.А., Федотов Ю.А., Шевлякова Н.В., Серебряков В.Н., Кубасов В.Н., Бузин А.В. А.с. 1767860. Россия 1992.
2. Yamaguchi T., Voetje L., Koval S., Noble R., Bowman C. // *Ind. Eng Chem. Res.* 1995. V. 34. № 11. P. 4071.
3. Matsuyama H., Terada A., Nakagawara T., Kitamura Y., Teramoto M. // *Membr. Sci.* 1999. V. 63. № 2. P. 221.
4. Zhang Y., Wang Z., Wang S. // *Chem. Lett.* 2002. № 4. P. 430.
5. Калашник А.А., Лукашкина Е.Н., Фролов С.С., Шевлякова Н.В., Тверской В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 10. С. 1747.
6. Tajar J., Miller I. // *AIChE J.* 1972. V. 18. № 1. P. 78.
7. Федотов Ю.А., Ильин М.И., Гитис С.С., Субботин В.А., Валгин С.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37. № 11. С. 1929.
8. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964.
9. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
10. Зезин А.Б., Луценко В.В., Рогачева В.Б., Алексина О.А., Калюжная Р.И., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А.* 1972. Т. 14. № 4. С. 772.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
12. Кабанов В.А. // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. № 1. С. 5.
13. Кравченко В.В., Лазарева Е.Е., Дьякова М.Г., Федотов Ю.А., Шевлякова Н.В., Тверской В.А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 7. С. 1253.
14. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972.
15. Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А., Кири Ю.Э. // *Критические технологии. Мембраны.* 2000. № 8. С. 17.
16. Тверской В.А., Семенов В.И., Шевлякова Н.В., Бузин А.В., Замыслов Р.А., Добров И.В., Праведников А.Н. // *Высокомолек. соед. А.* 1988. Т. 30. № 12. С. 2584.
17. Okabe K., Nakabayashi M. Pat. 9579758 Jpn. 1995.
18. Jande R.I. // *Diss. Abstr. Alnt. B.* 1977. V. 38. № 4. P. 1810.
19. Maeda J., Paul D. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1987. V. 25. № 5. P. 957.
20. Полоцкая Г.А., Агранова С.А., Антонова Т.А., Ельяшевич Г.К. // *Журн. прикл. химии.* 1997. Т. 70. № 8. С. 1371.

УДК 541.64:547.482.81:546.41

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ *Acetobacter xylinum* И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ¹

© 2010 г. Ю. Г. Баклагина*, Н. В. Лукашева*, А. К. Хрипунов*,
В. В. Ключевская**, Н. А. Архарова**, Д. П. Романов***, Д. А. Толмачев*

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

** Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
119333 Москва, Ленинский пр., 59

*** Учреждение Российской академии наук Институт химии силикатов, им. И.В. Гребенщикова РАН
199034 Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Поступила в редакцию 25.03.2009 г.

Принята в печать 23.07.2009 г.

Путем агрегирования в водной суспензии получен композит из двух наноразмерных биосовместимых веществ — целлюлозы *Acetobacter xylinum* и фосфата кальция. Методами рентгеновской и электронной дифракции, электронной микроскопии исследована структура исходных компонентов и композита. Минеральный компонент состоит из двух кристаллических фаз — гидроксипатита и витлокита (трикальций фосфата с магнием), которые представляют собой наноразмерные пластинчатые кристаллы. Композит сохраняет кристаллические структуры исходных фосфатов кальция и целлюлозы. Кристаллиты гидроксипатита и витлокита при формировании композита адсорбируются на поверхностях нанокристаллов целлюлозы. На поверхности целлюлозных лент осаждаются преимущественно нанокристаллы витлокита. Методом компьютерного моделирования проведен анализ взаимной ориентации поверхностей кристаллических структур целлюлозы и двух фосфатов кальция (гидроксипатита и витлокита), предложены варианты взаимного расположения их поверхностей при формировании межфазной границы.

В последнее время ведутся интенсивные разработки новых методов создания органо-неорганических гибридных материалов, которые могут найти применение в медицинской практике. Актуальным является использование для этих целей биологически активных матриц и получение на их основе композитов с наноконструкциями металлов, неметаллов или с разнообразными сложными неорганическими соединениями, обладающими широким набором лечебных свойств [1, 2].

В качестве биологически активной матрицы (скаффолда) часто применяется целлюлоза *Acetobacter xylinum* (ЦАХ) [3, 4]. Мы имеем многолетний опыт исследования свойств такого целлюлозного материала, обладающего уникальными физико-механическими и сорбционными харак-

теристиками [5, 6]. Нами оптимизированы условия получения наноконструкций с использованием в качестве матрицы гель-пленок ЦАХ [7]. Известно, что исходная не подвергавшаяся сушке гель-пленка обладает высокой механической прочностью, способностью удерживать большое количество воды (соотношение сухая ЦАХ : вода = 1 : 100) и имеет внутреннюю удельную поверхность не менее 500 м²/г. С целью использования ее как носителя разнообразных лекарственных препаратов для раневых покрытий были опробованы (с положительным эффектом при доклинических испытаниях) импрегнированные в гель-пленку ЦАХ отечественные лекарственные препараты: катапол, повиаргол, селенопол, супероксиддисмутаза, фракции шунгита, коллоидные растворы серебра и многие другие лекарственные средства [5–8]. Опробован также метод замены в исходной гель-пленке воды на иной растворитель: этанол, толуол и другие, что дает возможность вводить в нее трудно растворимые в воде вещества. Кроме того, на основе ЦАХ и полиакриламидных гидрогелей получен искусственный хрящ, превосходящий известные ана-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00565), а также при частичной финансовой поддержке гранта государственной поддержки Ведущих научных школ (НШ-1955.2008.2).

E-mail: luk@imc.macro.ru (Лукашева Наталья Вячеславовна).

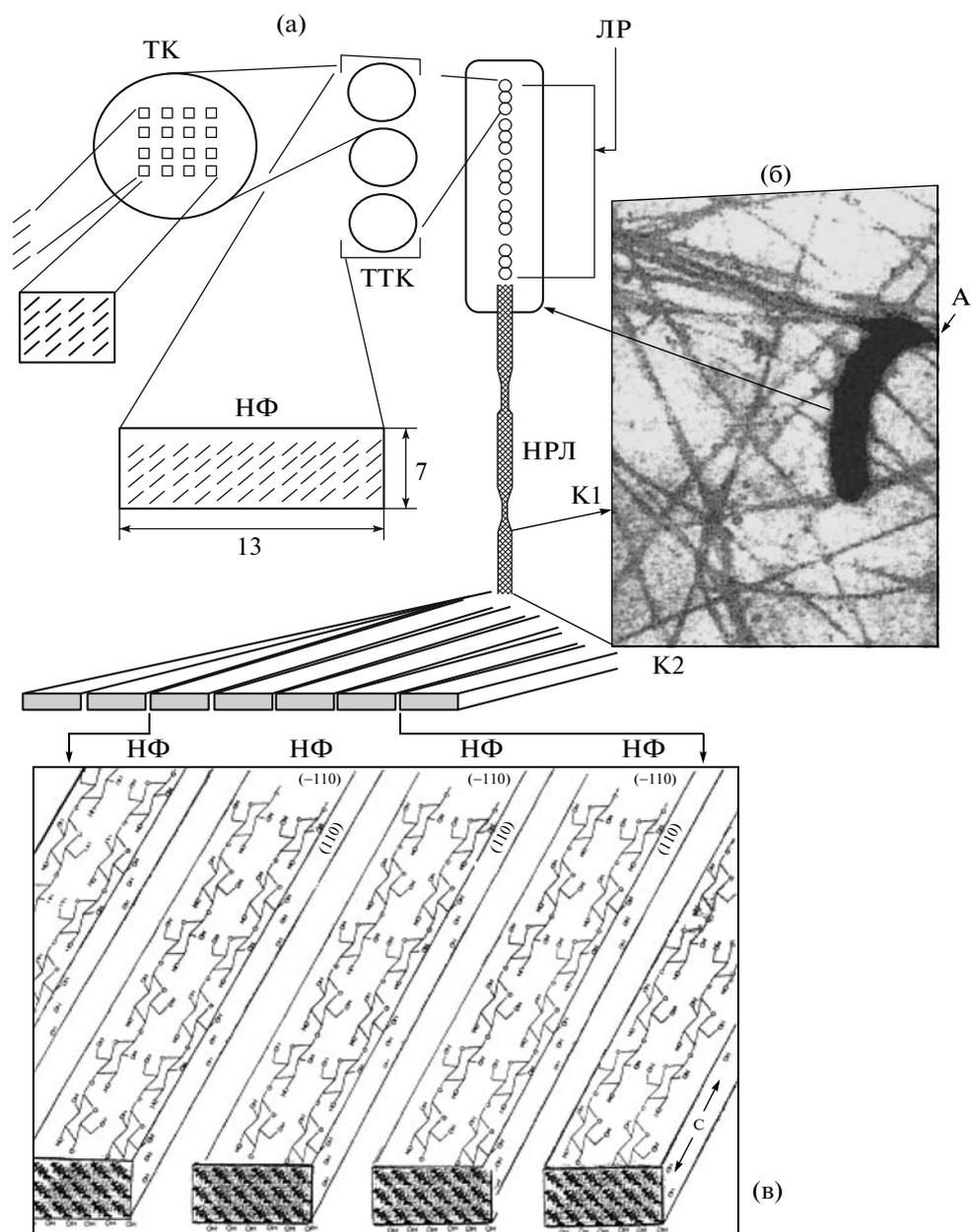


Рис. 1. Схематическое представление биосинтеза гель-пленки ЦАХ: а – схема, предложенная Брауном [10], линейного ряда (ЛР) триплетов (ТТК) терминальных комплексов (ТК) *Acetobacter xylinum* и иерархия построения наноразмерных лент (НРЛ) из 10–100 наночастиц (НФ) с поперечным размером порядка 7×13 нм по Финку [26]; б – электронная микрофотография НРЛ (K1–K2), сформированных в течение 3 ч синтеза бактерией *Acetobacter xylinum* (A); в – модель упаковки целлюлозных макроцепей с указанием формирующих нанокристаллические субъединицы (НФ) граней (-110) и (110) и первичные группы ОН.

логи по прочности, упругости, эластичности и биосовместимости [9].

Структурные исследования, проведенные в последние 10 лет [6], позволили конкретизировать модель строения ЦАХ, предложенную Брауном [10]. Схема Брауна, иллюстрирующая биосинтез гель-пленки, приведена на рис. 1а. Согласно этой модели, в процессе синтеза гель-

пленки, формирующейся при поверхностном культивировании, образуется сетка из наноразмерных лент (рис. 1б). Каждая лента состоит из большого числа (10–100) кристаллических наночастиц. Наши рентгеновские и электронографические исследования дегидратированных образцов гель-пленки ЦАХ, полученных с использованием штамма ВКМ В-880 [6, 11], показали, что на дифракционных картинах проявляются ре-

флексы, указывающие на формирование четко выраженной плоскостной текстуры. Были определены грани моноклинной ячейки целлюлозы (-110) и (110) , которые формируют поверхность нанофибрилл, а также введено понятие наноканала – области между соседними нанофибриллами (рис. 1в). Размер поперечного сечения нанофибрилл зависит от вида используемого штамма бактерии и от условий синтеза [12, 13]. Следует подчеркнуть, что особенности надмолекулярной организации бактериальной целлюлозы, а именно, сеточная структура, образованная наноразмерными лентами, и наличие наноканалов между соседними нанофибриллами в этих лентах, придают сформированной матрице гель-пленки ЦАХ уникальные сорбционные свойства.

Органо-неорганические композиты на основе гель-пленки ЦАХ были получены нами двумя способами: непосредственной сорбцией в матрицу ЦАХ наноконструкций металлов и неметаллов, стабилизированных водорастворимыми полимерами; и совместным диспергированием водных суспензий гель-пленки ЦАХ и неорганических кальций-фосфатных соединений.

Первым способом получали композиты гель-пленок ЦАХ с наноконструкциями серебра и селена, стабилизированными поливинилпирролидоном (ПВП), – ПВП–нано- Ag° и ПВП–нано- Se° [7, 14]. Были изучены процессы сорбции таких наноконструкций в гель-пленку и десорбции из нее с целью использования этого материала в качестве раневого покрытия, несущего разнообразные лекарственные препараты [8]. Установлены необходимые пределы безопасного содержания в композитах серебра и особенно селена, что важно для применения таких систем в медицинской практике. Определены те области матрицы гель-пленки ЦАХ, в которых преимущественно адсорбируются полимерные комплексы с серебром или селеном. Структурная модель (рис. 1в) показывает, что на кристаллических гранях (-110) и (110) нанофибрилл располагаются первичные группы ОН целлюлозы, обуславливающие их высокую поверхностную энергию. Был сделан вывод, что наноразмерные комплексы (ПВП–нано- Ag° и ПВП–нано- Se°) взаимодействуют с группами ОН наноканалов и широких граней нанофибрилл матрицы. Доказательством того, что наноконструкции осаждаются на этих гранях, является заметное увеличение интенсивности рефлексов -110 и 110 на дифрактограммах, полученных от высушенных образцов композитов после погружения на 15 мин гель-пленки в 0.01–0.05%-ный водный раствор ПВП–нано- Ag° и ПВП–нано- Se° . Электронно-микроскопическое изображение поперечных срезов пленок композитных материалов показывает, что основная часть сорби-

рованных наночастиц размерами 2–10 нм располагается в глубине матрицы – на поверхностях лент ЦАХ [15].

Второй способ создания органо-неорганического композитного материала был использован нами для получения прекурсора костной ткани [16]. Такой материал был получен на основе двух биосовместимых веществ: описанной выше ЦАХ и синтетического фосфата кальция (ФК). Внимание к проблеме костного прекурсора, приближающегося по своим свойствам к живой костной ткани, стремительно растет [3, 17–23]. Костная ткань может рассматриваться в качестве природного наноконструкта, в состав которого входят коллагеновые волокна с нанокристаллами ФК.

Известно, что среди неорганических веществ ФК, близкие по составу к минеральной основе кости, обладают повышенной биологической совместимостью с организмом человека. По этой причине некоторые синтетические аналоги природного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ уже сейчас широко применяются для регенерации больных костных тканей и замещения утраченных [2]. Биоактивность ФК зависит от фазового состава, структурных характеристик и морфологии нанокристаллов. Анализ литературных данных показывает, что разработка способов синтеза наноструктур с различной морфологией (формой и размерами кристаллов) связана с поиском технологий получения материалов на основе гидроксиапатита с высокоразвитой поверхностью для применения в медицинской практике в качестве сорбентов биополимеров, биосовместимых имплантатов в костной хирургии [22]. Так, например, удельная поверхность $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, равная $900 + 50 \text{ м}^2/\text{г}$, реализуется в материале, обладающем двумерно-кристаллической текстурой, когда в процессе синтеза происходит формирование наноразмерных пластинчатых кристаллов толщиной 0.8–4.5 нм [17]. Образованию таких наноструктур способствует наличие большого количества сорбированной воды на широких гранях, что препятствует их быстрой агрегации по этим граням. Аналогичные пластинчатые нанокристаллы с размерами $1 \times 30 \times 70 \text{ нм}$ формируются при синтезе гидроксиапатита состава $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ путем скоростного смешивания растворов реагентов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4) и интенсивном их перемешивании в процессе реакции при комнатной температуре [20]. На основании анализа рентгеновской и электронной дифракции от агломерированных нанокристаллов гидроксиапатита различного состава показано, что осажденные из низкотемпературных растворов (CaCl_2 и $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$) кристаллы гидроксиапатита формируются в виде пластин, толщина

которых порядка одного–трех параметров решетки [17, 18].

Таким образом, оба компонента (ЦАХ и ФК), использованные нами для получения прекурсора костной ткани, обладают ярко выраженной плоскостной текстурой, что позволяет реализовать максимальное количество межфазных взаимодействий. После совместного диспергирования водных суспензий двух биосовместимых веществ: органического (наноразмерных лент ЦАХ) и неорганического (нанокристаллитов ФК) были получены композиты различного состава и подобраны температурно-временные условия формирования материала, пригодного для проведения доклинических исследований. Рентгеновские исследования показали, что композитный материал также обладает аксиально–плоскостной текстурой, и в нем сохраняются кристаллические структуры органической и неорганической фаз.

Важнейшая проблема, возникающая в процессе создания композитного материала, связана с изучением природы взаимодействий между его минеральной и органической составляющей. По мнению авторов [24], для создания нанокompозитов на основе полимерного скаффолда и ФК важно учитывать несколько факторов, а именно: выбор полимера, способ синтеза обоих компонентов и анализ межмолекулярных контактов, реализующихся при их взаимодействии. В работе [24] изучено взаимодействие между полиакриловой кислотой и таким ФК, как гидроксипатит. Методом молекулярной динамики была рассчитана энергия взаимодействия полимерной молекулы с кристаллической поверхностью гидроксипатита. Показано, что основной вклад в нее вносят водородные связи, образованные между карбонильными группами полиакриловой кислоты и кислородами фосфатных и гидроксильных групп гидроксипатита. Кроме того, существенна также роль электростатических взаимодействий между ионами кальция гидроксипатита и парциальными зарядами атомов кислорода карбоксильных групп полиакриловой кислоты.

Ранее [16] при изучении композитного материала, полученного на основе гель-пленки ЦАХ и синтетического фосфата кальция, был сделан вывод, что такой органо-неорганический композит образуется в результате адсорбции наночастиц ФК на гидроксилсодержащие поверхности лент ЦАХ. Мы предположили, что для формирования органо-неорганических контактов ЦАХ с ФК важную роль играет как процесс образования водородных связей на границе раздела фаз в результате взаимодействия атомов кислорода фосфатных групп ФК с первичными группами ОН лент ЦАХ, так и электростатические взаимодействия между ионами Са и атомами кислорода ЦАХ.

Настоящая работа посвящена более детальному изучению структурно-морфологических характеристик композита гель-пленка ЦАХ–ФК и его составляющих с целью определения строения межфазных областей и построения молекулярных моделей их структуры. В работе были использованы методы рентгеновской и электронной дифракции, а также электронной микроскопии высокого разрешения. На основании обработки и моделирования микроскопических изображений, картин электронной и рентгеновской дифракции исследованы структура и морфология наноразмерных кристаллов исходных компонентов и композита на их основе. Методом компьютерного моделирования с использованием программы HyperChem-7 построены кристаллические структуры ЦАХ и ФК и проведен анализ взаимной ориентации кристаллических фаз на границе их контактов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для получения композита на основе ЦАХ в качестве скаффолда и ФК как основы костной ткани была использована ЦАХ, синтезированная в процессе поверхностного культивирования (соотношение сухого полимера и воды 1 : 100) и кальций-фосфатная паста, содержащая 86–90% воды. Синтез гель-пленки ЦАХ осуществляли по известной методике, описанной в работах [6, 11], с использованием штамма ВКМ В-880. При получении ФК-пасты [25] к раствору моно- и дифосфата натрия добавляли слабый (~5%) раствор хлорида кальция и хлорида магния, до полного связывания фосфатных групп ионами кальция и магния. После промывки и фильтрования осадок представлял собой пастообразный материал, содержащий до 86–90% влаги [25]. По данным химического анализа, содержание элементов в сухом осадке пасты составляло: Са – 36.8; Р – 21.15 и Mg 4 мас. %. Композиты получали, как и ранее [16], после предварительного дезинтегрирования гель-пленки ЦАХ блендером (10000 об/мин в течение 5–30 мин) для создания равномерной суспензии с концентрацией 0.5–1.0 мас. %. В полученную суспензию вносили пасту и вновь дезинтегрировали блендером с той же скоростью в течение 15–20 мин. Полученную композитную массу сушили при 140°C, придавая ей необходимую для дальнейших исследований форму. Состав композита изменяли в пределах 30–300 молей ФК на 100 глюкозных звеньев целлюлозной макроцепи.

Методы исследования

Для исследования структуры композита и его исходных составляющих использовали следующие методы:

– электронной дифракции (ЭМР-102) для проведения фазового анализа и определения размеров органической и неорганической фаз,

– просвечивающей электронной микроскопии с оценкой элементного состава вещества с помощью рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (Теснаі G²);

– сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200 3D);

– рентгеновской дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-2 и ДРОН-3М (CuK_α-излучение) с целью выявления наиболее вероятных кристаллических проекций, создающих межфазные контакты.

Учитывая наличие текстуры у ЦАХ, рентгеновскую съемку композитных образцов проводили как на просвет, так и на отражение. Дифрактограммы ФК-пасты получали на таблетированных образцах, высушенных при комнатной температуре. Для исследования с помощью методов дифракции электронов и электронной микроскопии пасту ФК и композита разводили дистиллированной водой и каплю раствора осаждали на приборные сеточки.

Полученные образцы композита в виде пластин толщиной 2 мм и площадью 1 см² имплантировали под кожу белым беспородным крысам для определения биосовместимости, уровень которой после шести месяцев наблюдения оказался высоким, что показало перспективность дальнейших исследований данного биокompозита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные характеристики гель-пленки ЦАХ

Ранее методами рентгеновской и электронной дифракции, электронной и атомно-силовой микроскопии были изучены структурные характеристики гель-пленок ЦАХ штамма ВКМ В-880; показано, что высушенные при комнатной температуре образцы обладают аксиально-плоскостной текстурой [6]. Оказалось также, что кристаллографическая плоскость (–110) моноклинной ячейки целлюлозы I_β ($d = 0.602$ нм) располагается параллельно плоскости образца, и наноразмерные ленты играют роль не только армирующей сетки, но и гидрофильных слоев, способных сорбировать на своей поверхности значительное количество молекул воды, ПВП или водорастворимых комплексов серебра и селена, стабилизированных ПВП [7, 14, 15]. Различия в количестве и

размерах таких нанокomплексов. интеркалированных в процессе сорбции в глубине и на поверхности гель-пленок ЦАХ, было объяснено особенностью строения исходной гель-пленки, ленты которой состоят из большого количества кристаллических нанофибрилл. Размеры поперечного сечения нанофибрилл, приведенные на рис. 1 (13 × 7 нм), получены методом электронной микроскопии [26] для нативных не высушенных образцов гель-пленок ЦАХ, дающих такую же дифракционную картину, как и исследуемый нами штамм.

Поскольку композиты гель-пленки ЦАХ–ФК получали в процессе совместного дезинтегрирования, необходимо было выяснить влияние этого метода на структурные характеристики ЦАХ. На рис. 2 (кривые 1 и 2) приведены дифракционные картины, снятые при комнатной температуре, при перпендикулярном падении рентгеновского луча относительно плоскостей сухих образцов ЦАХ, полученных до и после диспергирования исходной гель-пленки. Можно сделать вывод, что кристаллическая структура целлюлозы после диспергирования не меняется, так как положение и интенсивность всех рефлексов сохраняются. Кроме того, неизменность соотношения интенсивности рефлексов 110 ($2\theta = 17^\circ$) и –110 ($2\theta = 15^\circ$) показывает, что сохраняется и аксиально-плоскостная текстура, аналогичная текстуре исходной гель-пленки ЦАХ.

Структурные характеристики ФК-пасты

Детальный механизм образования ФК в растворах неясен и остается предметом исследования во многих лабораториях [17–20, 24, 25]. На электронно-микроскопическом изображении (рис. 3а) видно, что кристаллиты ФК-пасты представляют собой пластинчатые образования, средний размер которых 5–10 нм. По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, в используемой нами пасте присутствуют Са, Р, О и Mg (рис. 3б). Соотношение компонентов таково, что на ~30% Са приходится 4% Mg.

Анализ дифрактограмм исходной ФК-пасты, высушенной при комнатной температуре (рис. 4а), и сравнение их с дифрактограммами, приведенными в банке данных [27] для фосфатов кальция (рис. 4б), показали, что, вероятно, в исходной пасте присутствуют два типа структур, одна из которых отвечает витлокиту – Са_{2,6}Mg_{0,4}(PO₄)₂ [28] (рис. 4б, кривая 2), а вторая – гидроксипатиту – Са₅(PO₄)₃ОН [29] (рис. 4б, кривая 1).

Выводы, полученные из рентгеноструктурных данных, подтверждаются результатами анализа электронограмм, снятых от образцов диспергированной пасты. ФК-паста представляет собой

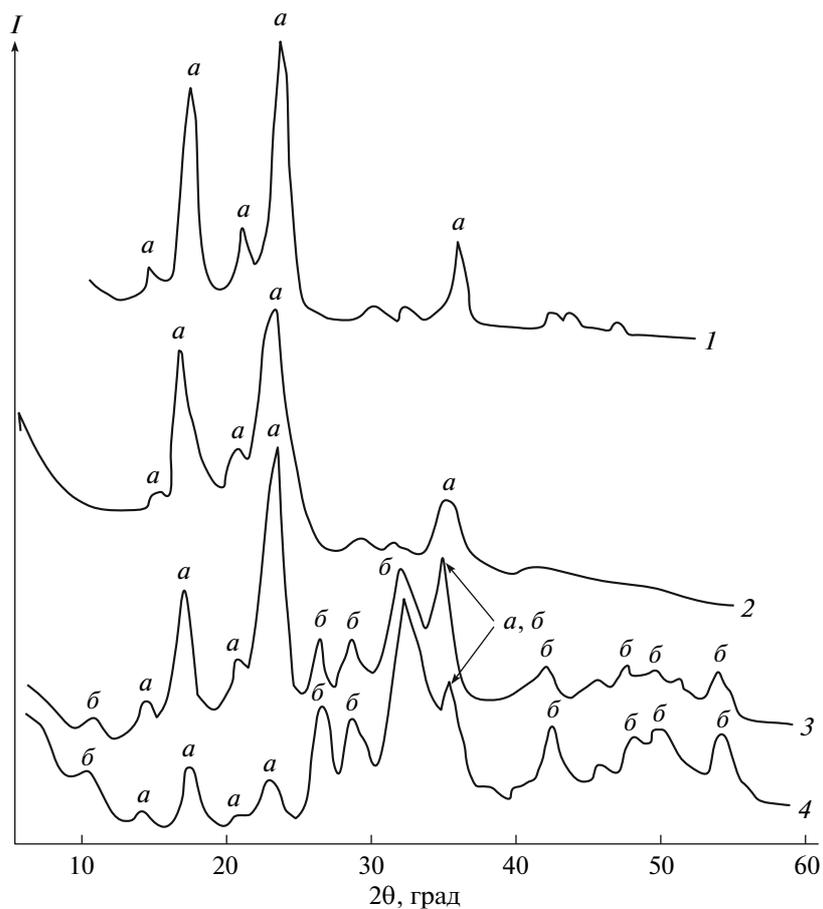


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные при перпендикулярном падении рентгеновского луча относительно плоскостей пленок нативной (1) и диспергированной (2) ЦАХ, а также композитных образцов гель-пленки ЦАХ–ФК (100 : 30) (3) и (100 : 300) (4). Рефлексы, характеризующие структуру ЦАХ и ФК, отмечены знаками *a* и *б* соответственно.

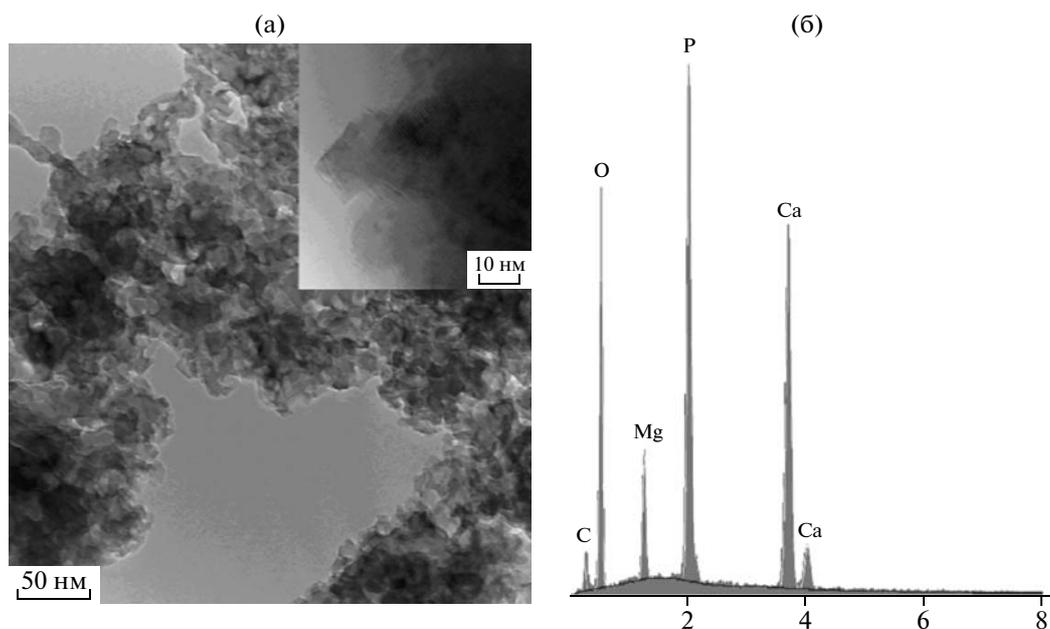


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение (а) и рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (б) сухой ФК-пасты.

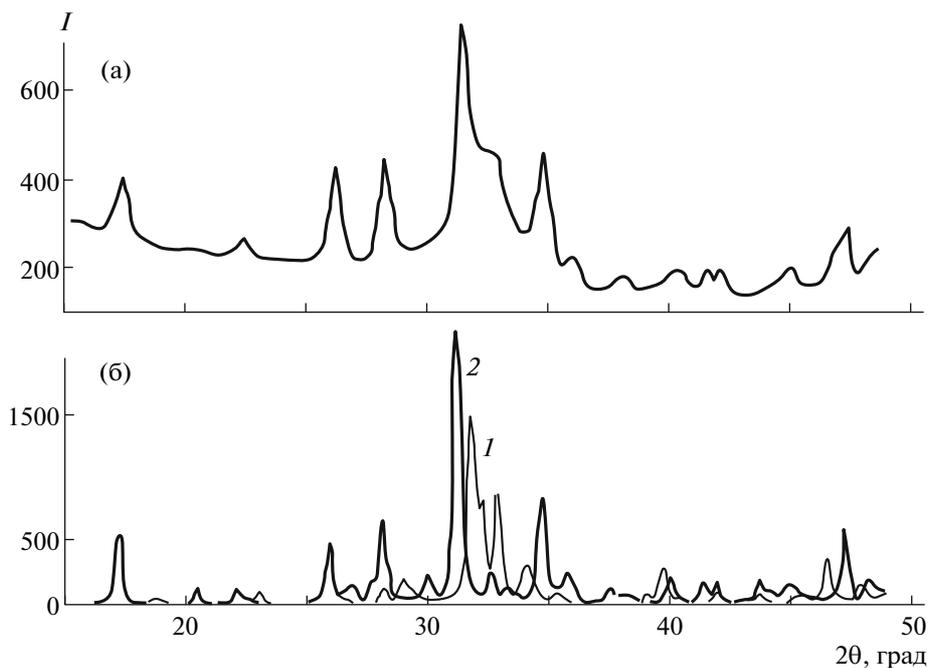


Рис. 4. Дифрактограмма образца ФК-пасты, высушенной при 20°C, (а) и моделированные [27] дифракционные картины (б) гидроксиапатита (1) и витлокита (2).

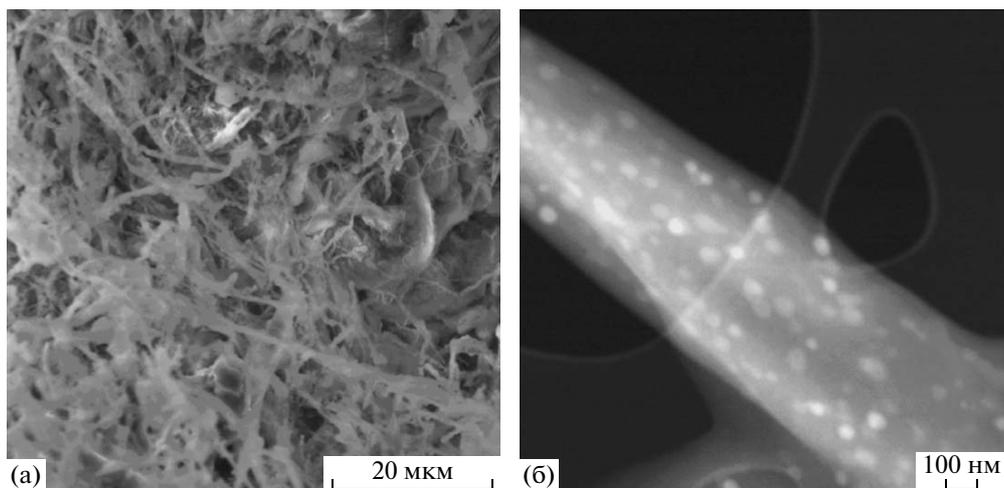


Рис. 5. Изображения, полученные методом сканирующей (а) и просвечивающей (б) электронной микроскопии композита гель-пленки ЦАХ–ФК (100 : 30). а – нановолокнистая сетка, б – единичная целлюлозная лента.

смесь двух кристаллических фаз: тригональной фазы трикальций фосфата (тип витлокита) и моноклинного гидроксиапатита с параметрами кристаллических ячеек: $a = b = 1.03$ нм, $c = 3.71$ нм и $a = 0.94$ нм, $b = 2a$, $c = 0.69$ нм, соответственно и углами $\alpha = \beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$ в обоих случаях. Полученные нами значения параметров кристаллических ячеек витлокита и гидроксиапатита хорошо согласуются с результатами других авторов [27–30].

Структурные характеристики композита

Основные требования, предъявляемые к композитным материалам, предназначенным для использования в качестве прекурсора костной ткани – механическая прочность, пористость и однородность распределения компонентов в материале. Механическую прочность композитного материала обеспечивают кристаллические нановолокна целлюлозной матрицы [6]. На электронно-микроскопическом изображении

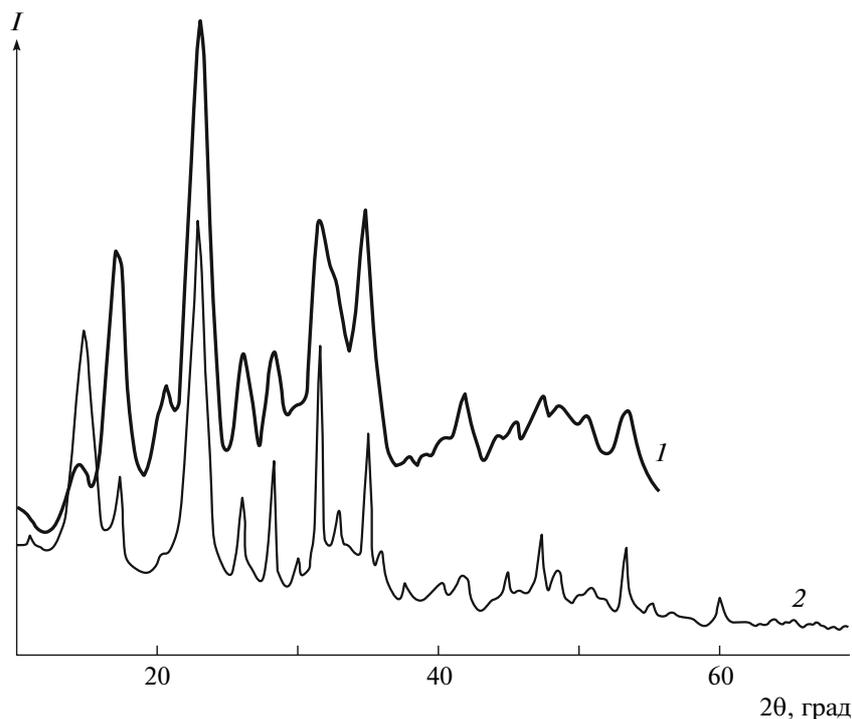


Рис. 6. Дифрактограммы, полученные при прохождении (1) и отражении (2) рентгеновского луча относительно плоскости высушенной при 140°C пленки композита гель-пленки ЦАХ–ФК (100 : 30).

композита, полученном с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 5), видно, что морфологическая структура композитной пленки сформирована в виде сетки из наноразмерных лент ЦАХ с достаточно большим количеством пор, размер которых существенно больше (до 2 микрон), чем в исходной не диспергированной ЦАХ (5–40 нм [31]). Кроме того, нанокристаллы ФК в процессе формирования композита осаждаются на лентах ЦАХ (рис. 5а). На снимке, полученном в просвечивающем электронном микроскопе, приведено изображение ленты с частицами ФК (рис. 5б).

При получении композитного материала очень важно подобрать оптимальное соотношение компонентов. На рис. 2 (кривые 3 и 4) показаны рентгеновские дифракционные картины, полученные при перпендикулярном падении рентгеновского луча относительно плоскости пленки для двух разных по составу композитных образцов, содержащих 30 (кривая 3) и 300 (кривая 4) молей ФК-пасты на 100 глюкозных звеньев ЦАХ. Оказалось, что положение и количество рефлексов не меняется при увеличении доли ФК-пасты в композите, а соотношение интенсивности рефлексов, наблюдаемых на кривых 3 и 4, заметно отличаются, так как в 10 раз увеличивается рассеивающая способность кристаллической фазы ФК (кривая 4). Высокую био-

совместимость имеет композитный материал, содержащий 30 молей ФК-пасты на 100 глюкозных звеньев ЦАХ [16].

При формировании композитного материала могут происходить изменения в структуре его компонентов. О кристаллической упаковке целлюлозных цепей свидетельствуют пики при $2\theta = 15^\circ, 17^\circ, 23^\circ$ и 35° . При сравнении дифрактограммы сухой ЦАХ (рис. 2, кривая 1) с дифракционными кривыми композитов (рис. 2, кривая 3 или кривая 4) видно, что структура ЦАХ почти не изменилась. Наблюдается только небольшое увеличение интенсивности рефлекса –110 в области углов отражения $2\theta = 15^\circ$, что свидетельствует о некотором нарушении аксиально-плоскостной ориентации по сравнению с исходным ЦАХ.

Для ФК-пасты характерны пики в области углов отражения $2\theta = 11^\circ, 17^\circ, 26^\circ, 28^\circ, 31.5^\circ, 35^\circ$ и 42.5° . Чтобы выявить влияние текстуры ЦАХ на кристаллические составляющие ФК-пасты, были проанализированы дифракционные картины пленок композита, полученные при съемке на прохождение и отражение рентгеновского луча относительно плоскости пленки (рис. 6, кривые 1 и 2 соответственно). Сравнивая дифрактограмму исходной пасты (рис. 4а) с дифрактограммой композита, полученной при перпендикулярном падении рентгеновского луча (рис. 6, кривая 1),

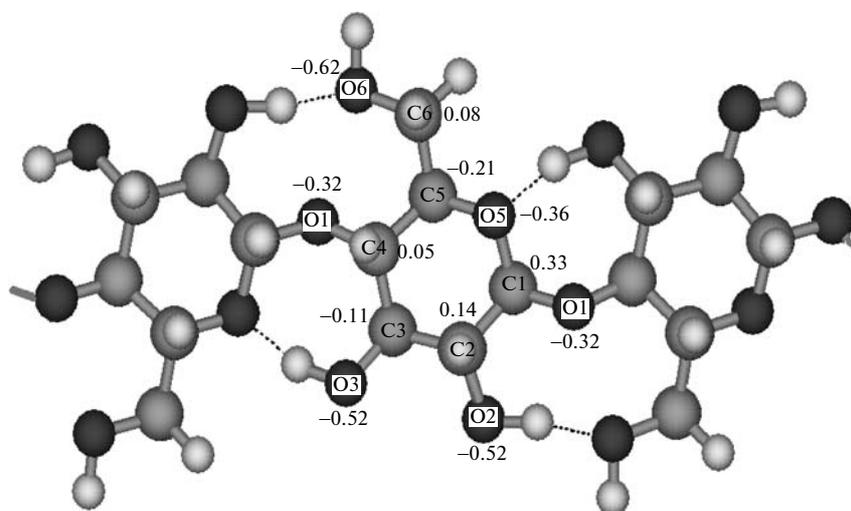
обнаружили, что положение и интенсивность рефлексов, относящихся к пасте, в основном сохраняются, хотя некоторые из них перекрываются рефлексами бактериальной целлюлозы. Присутствие в композите кристаллической структуры гидроксиапатита [18] определяется наличием рефлекса в области $2\theta = 11^\circ$ ($d = 0.82$ нм). Рефлекс витлокита $2\theta = 17^\circ$ на дифрактограмме, полученной при перпендикулярной съемке, перекрывается рефлексом 110 моноклинной ячейки целлюлозы, и он четко проявляется только на дифрактограмме при съемке на отражение (рис. 6, кривая 2). Рефлексы в области углов $2\theta = 26^\circ$ и 28° , характерные для кристаллических составляющих пасты, четко проявляются на обеих дифракционных картинах.

В области угловых отражений $2\theta = 30^\circ - 36^\circ$ на дифрактограммах (рис. 6, кривые 1 и 2) наблюдаются заметные различия. На дифрактограмме 1 (рис. 6) в этой области присутствуют рефлексы, отвечающие обоим компонентам пасты. Изменение соотношения интенсивности рефлексов при $2\theta = 31^\circ$ и $2\theta = 35^\circ$ объясняется наложением рефлекса 004 ($2\theta = 35^\circ$), относящегося к целлюлозе, в то время как на дифрактограмме 2 четко проявляются рефлексы, отнесенные к витлокиту ($2\theta = 31^\circ$ и 35°). Напомним, что кристаллографическая плоскость (-110) моноклинной ячейки целлюлозы I_β ($d = 0.602$ нм) располагается параллельно плоскости образца, и именно она проявляется при съемке на отражение. Следовательно, можно предположить, что на этой кристаллической грани ЦАХ осаждаются преимущественно нанокристаллы витлокита. Данный факт представляет несомненный интерес и требует дальнейшего более детального исследования.

*Структура межфазной области:
атомная модель*

Как было отмечено выше, исследуемый композитный материал формируется в результате взаимодействия двух наноразмерных фаз – нанокристаллитов ФК и наночастиц ЦАХ. Синтезированные нанокристаллиты ФК имеют форму пластин с поперечным средним размером 5–10 нм и с широкой гранью размером несколько десятков нанометров [17]. Поскольку наноразмерные ленты ЦАХ состоят из 10–50 наночастиц, поперечное сечение которых равно $\sim 13 \times 7$ нм [26], широкая грань одного нанокристалла ФК может перекрывать поверхность нескольких наночастиц целлюлозной ленты. При контакте кристаллические фазы могут притягиваться друг к другу, если их поверхность содержит атомы (или группы атомов), взаимодействие между которыми энергетически выгодно. Для реализации максимального количества выгодных контактов важны геометрическое соответствие кристаллических ячеек и их деформируемость, а именно, возможность изменения положения атомов (групп атомов), формирующих поверхностные области кристаллитов.

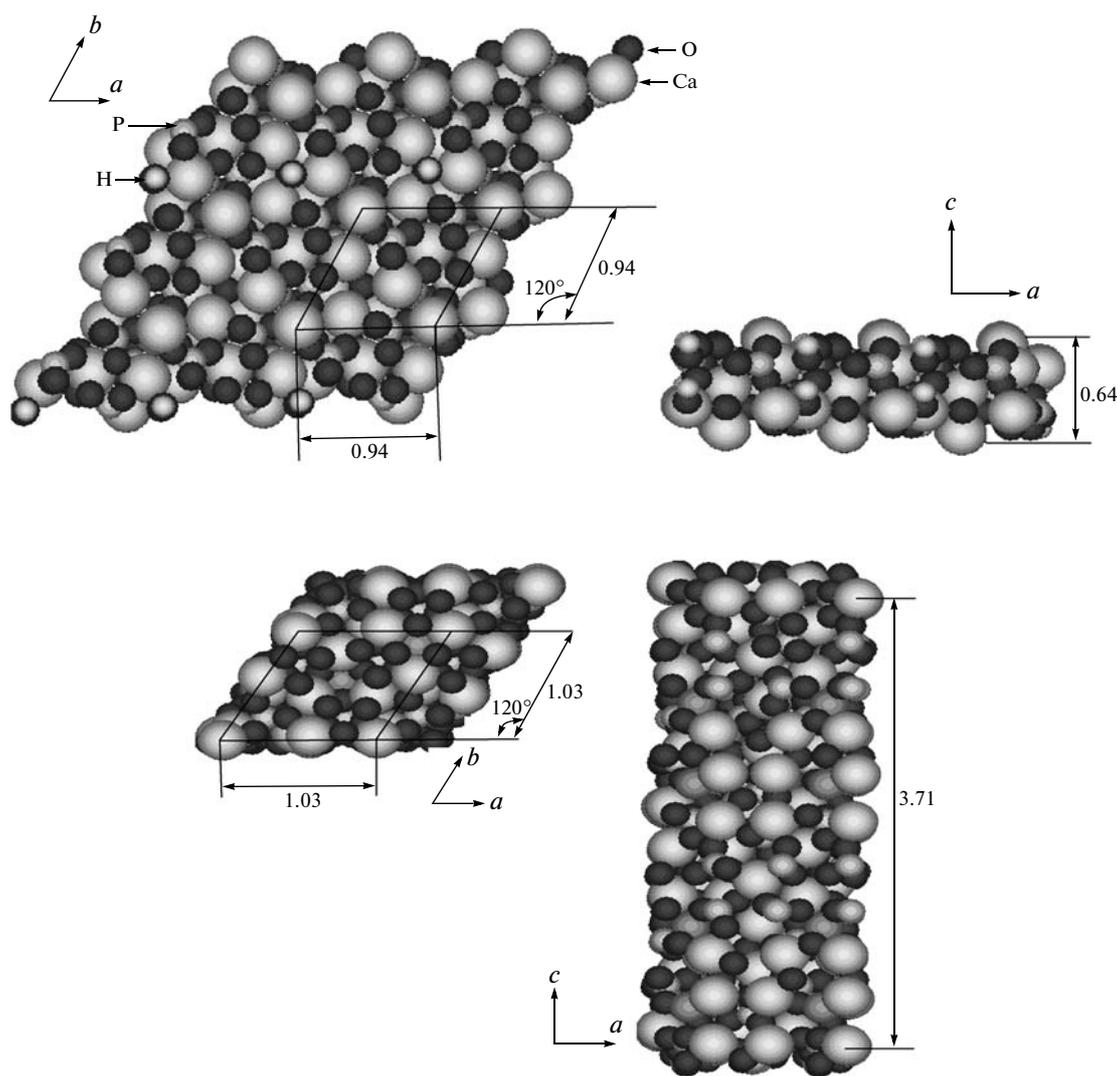
Сначала рассмотрим, какие взаимодействия, между какими атомами (или группами атомов) на поверхности кристалла ФК и в молекулярной цепочке целлюлозы выгодны для системы. В молекуле целлюлозы каждое глюкозное звено содержит три гидроксильные группы, которые при формировании межфазной области могут образовывать водородные связи с кислородами PO_4 групп ФК, а также с гидроксильными группами гидроксиапатита.



Значительные по величине отрицательные заряды на атомах кислорода, как показывает расчет, выполненный квантово-химическим методом *ab initio* (6-31G*), позволяют также предположить существенную роль электростатических взаимодействий между поверхностными ионами $\text{Ca}(2^+)$ и $\text{Mg}(2^+)$ кристаллитов ФК и атомами кислорода целлюлозы.

Для реализации энергетически выгодных контактов необходимо, чтобы взаимодействующие группы оказались на оптимальном расстоянии

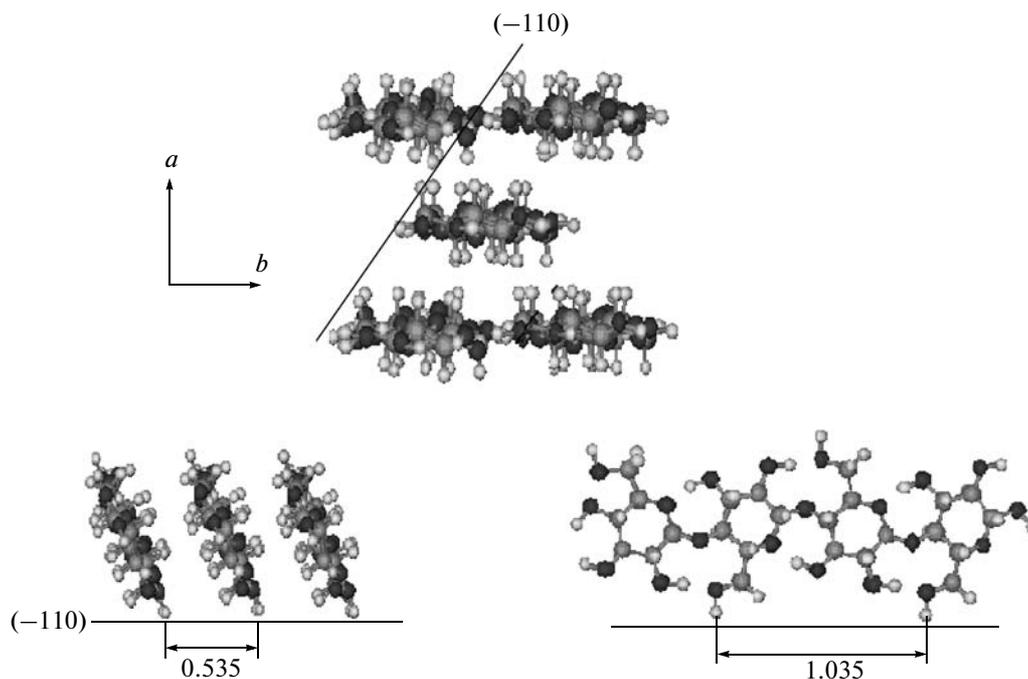
друг от друга, а это в свою очередь зависит от геометрического соответствия кристаллических ячеек неорганической и органической фаз. Кристаллические структуры ФК были построены с использованием координат атомов, приведенных в работе [29] для гидроксиапатита и в [28] для витлокита. Атомные модели этих кристаллических структур гидроксиапатита и витлокита в проекциях *ab* и *ac* приведены ниже (размеры указаны в нанометрах).



Широкие грани пластинчатых кристаллов этих двух ФК образованы кристаллографическими плоскостями (001).

Поверхности нанопластин целлюлозы, образующих наноразмерную ленту (рис. 1в), сформированы (-110) гранью моноклинной ячейки ($a =$

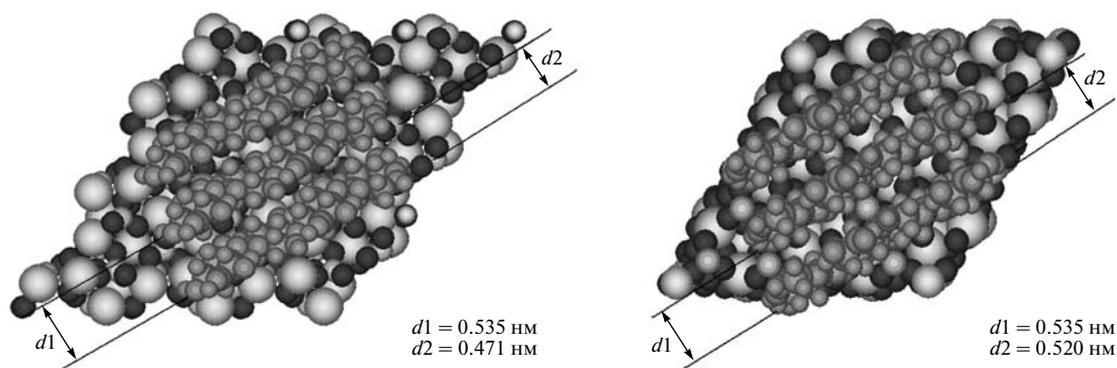
$= 0.817$ нм, $b = 0.801$ нм и $\gamma = 96^\circ$ [6]). Используя указанные выше структурные данные, была построена модель упаковки молекул целлюлозы. Ниже показаны атомные модели упаковки молекул целлюлозы в кристаллической ячейке, в слое и отдельной молекулы соответственно.



Расстояние между осями молекул целлюлозы на грани (-110) равно 0.535 нм. Как отмечалось, на этой грани располагаются первичные группы ОН. Внутри кристалла такие гидроксильные группы участвуют в образовании сетки водородных связей между молекулами целлюлозы, а на поверхности они свободны и могут формировать межфазные водородные связи. Благодаря наличию внутримолекулярных степеней свободы положение атомов и групп атомов в поверхностном слое целлюлозы может меняться, но такие изменения требуют энергетических затрат. Естественно предположить, что наиболее выгодным будет взаимодействие с поверхностью того ФК, для которого реализуется наибольшее количество энергетически выгодных контактов и при этом потребуются наименьшие деформации в поверхностном слое целлюлозы.

С помощью компьютерного моделирования было проанализировано взаимное расположение

активных групп на поверхности кристаллов гидроксиапатита и целлюлозы, а также витлокита и целлюлозы при их различных взаимных ориентациях. В своем анализе мы исходили из предположения, что наибольший вклад в энергию взаимодействия между поверхностями фосфатов кальция и целлюлозы вносят водородные связи, как, например, это было показано для полиакриловой кислоты на поверхности гидроксиапатита [24]. В данном случае молекулы целлюлозы должны проходить через области с наибольшей плотностью кислорода на поверхности ФК кристаллов, где возможна реализация наибольшего числа водородных связей. Наиболее предпочтительное расположение молекул целлюлозы на поверхностях гидроксиапатита и витлокита ($d1$ – межмолекулярное расстояние в кристалле целлюлозы, $d2$ – расстояние между слоями групп PO_4 на поверхностях кристаллов минералов).



Выбрано такое расположение молекул целлюлозы, которое не требует значительных поперечных деформаций поверхностного слоя – сжатия или расширения, т.е. изменения расстояния между осями молекул целлюлозы. Для реализации максимального числа водородных связей целлюлозы на поверхности гидроксиапатита необходимо несколько большее сжатие поверхностного слоя (0.065 нм), чем на поверхности витлокита (0.02 нм). Чтобы ответить на вопрос о том, какие изменения конформаций молекул целлюлозы потребуются и к каким энергетическим затратам в обоих случаях это приведет, необходимо проведение детальных расчетов.

Приведенные выше результаты исследования дают представление о геометрическом соответствии кристаллических решеток неорганической и органической фаз, а также о предпочтительной взаимной ориентации их поверхностей. Такой анализ является необходимым этапом для дальнейшего изучения структуры межфазных областей. Детальные расчеты, которые планируются выполнить методами молекулярной механики и молекулярной динамики, позволят ответить на вопросы о том, какой из ФК сильнее взаимодействует с целлюлозной матрицей и какие при этом возникают деформации в поверхностном слое кристалла целлюлозы.

Авторы выражают благодарность А.А. Ткаченко за предоставленные образцы целлюлозы *Acetobacter xylinum* и В.А. Синяеву за предоставленные образцы синтетических фосфатов кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bielecki S., Krystynowicz A., Turkiewicz M., Kalinowska H.* // *Biopolymers for Medical and Pharmaceutical Applications* / Ed. by A. Steinbuchel and R.H. Marchessault, Wiley-VCH Verlag, 2005. V. 1. P. 329.
2. *Баринов С.М., Комлев В.С.* // Биокерамика на основе фосфатов кальция / Под ред. К.А. Солнцева. М.: Наука, 2005. С. 171.
3. *Hong L., Wang Y.L., Jia S.R., Huang Y., Gao C., Wan Y.Z.* // *Mater. Lett.* 2006. V. 60. № 13–14. P. 1710.
4. *Czaja W.K., Young D.J., Kawecki M., Brown R.M., Jr.* // *Biomacromolecules.* 2007. V. 8. № 1. P. 1.
5. *Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Баклагина Ю.Г., Копейкин В.В., Кацадзе М.А., Мирошниченко А.Г., Панарин Е.Ф.* // Тез. докл. II Междунар. конф. “Современные подходы к разработке эффективных перевязочных средств, шовных материалов и полимерных имплантантов”. М., 1995. С. 71.
6. *Клечковская В.В., Баклагина Ю.Г., Степина Н.Д., Хрипунов А.К., Буффа Ф.А., Суворова Е.И., Занавескина И.С., Ткаченко А.А., Гладченко С.В.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 813.
7. *Баклагина Ю.Г., Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Копейкин В.В., Матвеева Н.А., Лаврентьев В.К., Нилова В.К., Суханова Т.Е., Смыслов Р.Ю., Занавескина И.С., Клечковская В.В., Фейгин Л.А.* // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 7. С. 1197.
8. *Парамонов Б.А., Копейкин В.В., Ткаченко А.А., Хрипунов А.К.* // Тез. докл. I Междунар. конф. “Современные полимерные материалы в медицине и медицинской технике”. СПб, 2005. С. 203.
9. *Буянов А.Л., Хрипунов А.К., Гофман И.В., Ревельская Л.Г., Ткаченко А.А., Парамонов Б.А.* // Тез. докл. I Междунар. конф. “Современные полимерные материалы в медицине и медицинской технике”. СПб, 2005. С. 92.
10. *Brown R.M., Jr.* // *J. Macromol. Sci. A.* 1996. V. 33. № 10. P. 1345.
11. *Хрипунов А.К., Ткаченко А.А.* Пат. 2141530 Россия. 1999; пат. 2189394 Россия. 2002.
12. *Astley O.M., Chanliand E., Donald A.M., Gidley M.J.* // *J. Biol. Macromol.* 2003. V. 32. P. 28.
13. *Hirai A., Tsujil M., Yamamoto H., Horii F.* // *Cellulose.* 1998. V. 5. P. 201
14. *Баклагина Ю.Г., Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., Суворова Е.И., Клечковская В.В., Боровикова Л.Н., Смыслов Р.Ю., Нилова В.К., Назаркина Я.Н., Лаврентьев В.К., Валеева С.В., Куппер А.И., Копейкин В.В.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 659.
15. *Klechkovskaya V.V., Volkov V.V., Shtykova E.V., Arkharova N.A., Baklagina Yu.G., Khripunov A.K., Smyslov R.Yu., Borovikova L.N., Tkachenko A.A.* // *Proc. NATO Science for Peace and Security Series – B Int. Symp. on Nanomaterials for Application in Medicine and Biology.* Bonn: Springer, 2008. P. 165.
16. *Хрипунов А.К., Баклагина Ю.Г., Синяев В.А., Шустикова Е.С., Парамонов Б.А., Романов Д.П., Смыслов Р.Ю., Ткаченко А.А.* // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 2. С. 248.
17. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Северин А.В., Божевольнов В.Е., Рудин В.Н.* // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 355.
18. *Суворова Е.И., Буффа Ф.А.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 796.
19. *Rudin V.N., Bozhevovnov V.E., Zuev V.P., Komarov V.F., Melikhov I.V., Minaev V.V., Orlov A.Yu.* Pat. 6.254.855 USA. 2001.
20. *Северин А.В., Комаров В.Ф., Божевольнов В.Е., Мелихов И.В.* // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 1. С. 76.
21. *Barrère F., Van Blitterswijk C.A., De Groot K.* // *Int. J. Nanomedicine.* 2006. V. 1. № 3. P. 317.
22. *Хрипунов А.К., Синяев В.А., Баклагина Ю.Г., Смыслов Р.Ю., Ткаченко А.А., Парамонов Б.А., Сазанов Ю.Н., Шустикова Е.С.* // Тез. докл. Всерос. совещ. “Биокерамика в медицине”. М., 2006. С. 55.

23. *Mei-Na Huang, Yuan-Liang Wang, Yan-Feng Luo* // J. Biomed. Sci. and Eng. 2009. V. 2. № 1. P. 36.
24. *Bhowmik R., Katti K.S., Katti D.* // Polymer. 2007. V. 48. P. 664.
25. *Синяев В.А., Левченко Л.В., Шустикова Е.С., Григгс Дж.* // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 4. С. 529.
26. *Fink H.P., Purz H.J., Bohn A., Kunzl J.* // Macromol. Symp. 1997. V. 120. P. 207.
27. Crystallographica Search-Match Examp1 Template File. Oxford Cryosystems. 87–1582 ($\text{Ca}_{2.6}\text{Mg}_{0.4}(\text{PO}_4)_2$); 74–566 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$).
28. *Bigi A., Falini G., Foresti E., Ripamonti A., Gazzano M., Roveri N.* // Zt. Kristallogr. 1996. V. 211. № 1. P. 13.
29. *Elliot J.C., Mackie P.E., Young R.A.* // Science. 1973. V. 180. P. 1055.
30. *Kay M.I., Young R.A., Posner A.S.* // Nature. 1964. V. 204. P. 1050.
31. *Babushkina T.A., Klimova T.P., Khripunov A.K., Shtykova E.V., Dembo K.A., Volkov V.V., Klechkovskaya V.V.* // Book of Abstr. 6 Int. Symp. Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. St. Petersburg, 2008. P-222.

УДК 541.64:537.6:532.135

ПЛАСТИЧНОСТЬ МЯГКИХ МАГНИТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ¹

© 2010 г. П. В. Меленев, Ю. Л. Райхер, В. В. Русаков

Учреждение Российской академии наук Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН
614013 Пермь, ул. Королева, 1

Поступила в редакцию 14.05.2008 г.

Принята в печать 04.06.2009 г.

Предложена простая реологическая модель для описания индуцируемой внешним полем пластичности мягких магнитных эластомеров. Наряду с упругостью полимерной матрицы модель учитывает эффект сухого трения (пластичность), обусловленный перестройкой пространственной структуры дисперсной магнитной подсистемы при деформировании материала в достаточно сильном поле. Значения параметров модели определены из опубликованных экспериментальных данных по деформированию цилиндрических образцов мягкого силиконового эластомера, наполненного квазисферическими микрочастицами карбонильного железа.

ВВЕДЕНИЕ

Важный класс современных функциональных материалов составляют композиционные магнитореологические эластомеры — материалы, механические характеристики которых существенно зависят от приложенного магнитного поля. Указанная особенность открывает широкие перспективы для использования подобных smart-систем в целом ряде областей, в частности при создании бесконтактных датчиков, адаптивных демпферов и устройств биомедицинского назначения.

Особенности механического отклика магнитореологических эластомеров на приложенное магнитное поле обусловлены перегруппировкой магнитных включений. Чтобы усилить этот эффект, в качестве матриц используются мягкие (однако пригодные для решения инженерных задач) полимеры, например ПВХ [1] или синтетические каучуки [2–16]. Наполнителями магнитореологических эластомеров такого типа (ниже мы будем называть их мягкими магнитными эластомерами — ММЭ) служат микрочастицы ферромагнитного металла или феррита. Так, в работах [2–4, 10–14] описаны ММЭ на основе слабо сшитого силиконового каучука, наполненного частицами карбонильного железа с дисперсностью 2–5 мкм. Полимеризация матрицы ММЭ может выполняться как без внешнего магнитного поля, так и в его присутствии. В зависимости от этого получаемый материал характеризуется либо равномерным распределением частиц, либо приобретает внутреннюю структуру. Последняя возникает в

результате диполь-дипольного взаимодействия магнитомягких частиц наполнителя при намагничивании смеси еще в жидком состоянии и фиксируется полимеризацией. Как правило, индуцированные полем структуры представляют собой цепочки различной длины и толщины, вытянутые вдоль направления поля, их конкретная морфология существенно зависит от объемной доли наполнителя [14–16].

Предметом настоящей работы являются ММЭ с модулем Юнга, не превышающим 100 кПа, для которых удлинение цилиндрических образцов в однородном магнитном поле порядка 200 мТл достигает 10% [2–4, 10–14]. В подавляющем большинстве работ по магнитореологическим эластомерам изучаются более жесткие материалы с модулем Юнга порядка 300–1000 кПа [5–9].

У ММЭ обнаружена уникальная способность — в ответ на приложенное поле качественно менять характер своего механического отклика. Если в отсутствие поля такие образцы деформируются до 100% и более практически линейно-упруго, то, находясь под действием поля, они сохраняют значительную часть накопленной деформации и после полного снятия механической нагрузки; величина этой остаточной деформации тем больше, чем сильнее приложенное поле [4, 10, 12]. Указанный эффект — его естественно называть *магнитоиндуцируемой пластичностью* или *магнитной памятью формы* [4, 12], вызван, очевидно, перестройкой пространственной структуры наполнителя. В отличие от предтекстурованного материала, где структура создана на этапе полимеризации и потому “вморожена” [14–16], изотропный ММЭ структурируется обратимо: при выключении поля образец восстанавливает (вспоминает) свою первоначальную форму.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 10-02-96031) и в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

E-mail: vvr@icmm.ru (Русаков Виктор Владимирович).

Цель настоящей работы – показать, что индуцированная пластичность ММЭ может быть описана с помощью достаточно простой структурно-механической модели.

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ МЯГКОГО МАГНИТНОГО ЭЛАСТОМЕРА. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные, полученные при циклическом деформировании ММЭ с объемным содержанием микрочастиц 30% в нулевом и конечных магнитных полях [10], представлены на рис. 1. Измерения проводили на образце в виде удлиненного цилиндра в однородном магнитном поле заданной напряженности, направленном вдоль оси образца. После намагничивания образец медленно растягивали до некоторой длины, а затем нагрузку так же медленно снижали до нуля. Важно, что при выключении поля в любой точке механического цикла образец практически полностью восстанавливал свою исходную форму. С учетом последнего обстоятельства рассмотрение графиков рис. 1 приводит к следующим заключениям:

– деформирование обратимо только в нулевом или весьма слабом поле;

– начальный модуль упругости материала существенно увеличивается с ростом приложенного поля;

– по мере деформирования модуль упругости намагниченного материала претерпевает значительные изменения;

– в результате растяжения и последующего снятия нагрузки намагниченный материал накапливает заметную остаточную деформацию, которая сохраняется, однако лишь до тех пор, пока действует магнитное поле.

Материал, исследованный в работе [10], был приготовлен без магнитного текстурирования, поэтому будем полагать, что в исходном недеформированном состоянии в квазисферических микрочастицы распределены в эластомерной матрице однородно и изотропно. В отсутствие внешнего поля микрочастицы карбонильного железа немагнитны: из-за своей слабой магнитной анизотропии они находятся в многодоменном состоянии. Таким образом, диполь-дипольное взаимодействие между ними отсутствует. По этой причине при $H = 0$ мягкий магнитный эластомер под нагрузкой ведет себя как обычный эластомерный композит с немагнитным наполнителем.

При включении поля частицы железа, намагничиваясь, вступают друг с другом в магнитодипольное взаимодействие, которое, как в любом дисперсном магнетике, стремится сформировать цепные кластеры вдоль направления поля. Вследствие того, что магнитные силы быстро ($\propto r^{-4}$) нарастают при сближении частиц, они почти всегда

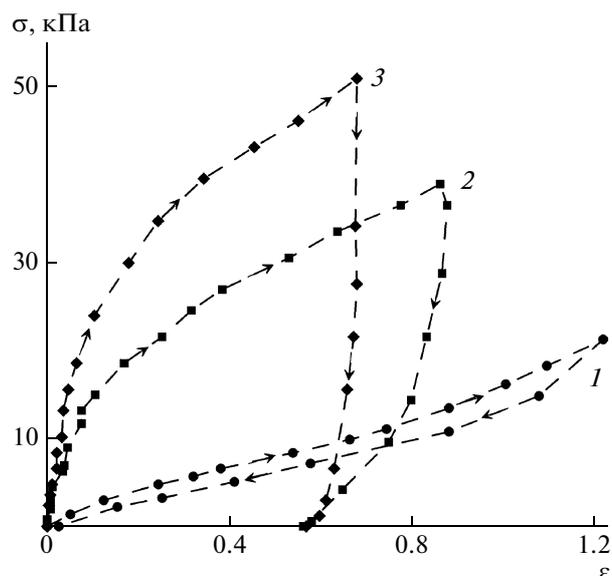


Рис. 1. Деформационные циклы нагрузка–разгрузка цилиндрического образца ММЭ в нулевом внешнем поле (1), а также в постоянных полях 120 мТл (2) и 260 мТл (3) [10]; значение деформации отсчитывается от того размера, который образец принимает после намагничивания в данном поле без нагрузки.

доминируют над упругими. Иными словами, мягкая полимерная сетка слабо препятствует кластеризации. Существенно, однако, что сетка не разрывается и сохраняет связь с прикрепленными к ней частицами, т.е. свою топологию. Поэтому изотропный ММЭ, структурируясь при намагничивании, приобретает вместе со структурой еще и микромасштабное распределение напряжений, обусловленное локальными высокоэластическими деформациями сетки. Если теперь к образцу приложить механическое напряжение, то в ответ на него происходят и дополнительная деформация сетки, и перегруппировка сильно взаимодействующих магнитных частиц и кластеров.

МАГНИТОИНДУЦИРУЕМАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ: КАЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Качественный анализ микроскопических процессов, определяющих макроскопическое поведение изотропного ММЭ, впервые дан в работе [12]. Ниже мы детализируем его с целью выбора структурно-механической модели, чтобы затем перейти к количественному описанию магнито-механических явлений в ММЭ на примере экспериментов [10].

При слабых механических воздействиях кластеры, образовавшиеся при намагничивании, подобны неделимым твердым частицам, распределение которых по размеру и длине определяется

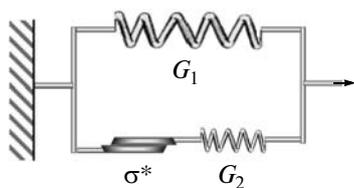


Рис. 2. Структурно-механическая схема ММЭ, обладающего индуцированной пластичностью.

намагничивающим полем. В этом режиме ММЭ должен вести себя как обычный упругий композит с наполнителем заданной дисперсности.

По мере роста внешней нагрузки в полимерной матрице нарастают локальные напряжения. В тот момент, когда они становятся соизмеримыми с “магнитодипольной прочностью” кластеров, реакция материала изменяется. Кластеры перестают вести себя как твердые частицы, начинается разрушение старых кластеров и образование новых. Указанные процессы придают ММЭ свойства материала, обладающего внутренним механизмом сухого трения. Действительно, матрица передает увеличенную нагрузку “вклеенным” в нее кластерам, и те начинают рваться в своих слабых звеньях. Разорванный кластер гораздо меньше сопротивляется смещениям, и в области разрыва материал получает возможность деформироваться (пластически течь). В композите с достаточно высокой степенью заполнения “осколки” кластера, отдаляясь друг от друга, сближаются со своими аналогами, прежде принадлежавшими другим кластерам. Всегда найдутся такие наборы “осколков”, которые магнитное взаимодействие вновь объединит в кластеры достаточно прочные, чтобы выдержать возросший уровень внешнего напряжения. Для новой перегруппировки нагрузка должна быть увеличена, однако из-за широкого распределения кластеров по прочности требуемое возрастание будет малым, и процесс деформирования образца в целом пойдет плавно. Макроскопически растяжение намагниченного ММЭ в этом режиме будет выглядеть как суперпозиция пластического течения и упругой реакции матрицы, а измеренный дифференциальный модуль упругости окажется существенно меньше своего начального значения.

Согласно приведенным соображениям, при остановке деформирования образец находится в равновесии по отношению к внешнему и внутренним напряжениям. При возвратном процессе (квазистатическое уменьшение нагрузки) происходит глобальное сжатие полимерной сетки и снижение напряжений в ней. На первом этапе данный процесс не влияет на сформированную структуру кластеров, и материал снова подобен композиту с твердыми включениями. При дальнейшем уменьшении деформации локальные на-

пряжения (они теперь имеют обратный знак по сравнению со случаем растяжения) вызовут перестройку кластеров по тому же сценарию разрыв–объединение, что и при растяжении. Этот квазипластический режим сохранится до тех пор, пока микроскопические напряжения в сетке не упадут ниже уровня, при котором они способны влиять на структуру кластеров. Остановка механизма сухого трения означает, что полностью разгруженный от внешнего напряжения образец не вернется к исходному состоянию, а сохранит (законсервирует) некоторый уровень деформации. Достигнутое состояние является равновесным в том смысле, что оно реализует минимум суммарной (упругая + магнитостатическая) энергии образца. Избыточная (по сравнению с $H = 0$) деформация сетки поддерживается внутренними напряжениями, создаваемыми системой намагниченных кластеров.

Выключение приложенного магнитного поля резко меняет баланс внутренних напряжений. Поскольку частицы сделаны из магнитомягкого материала, то все магнитодипольные силы обращаются в нуль, полностью “выключая” и межкластерное взаимодействие, и связи частиц в кластере. В результате наступает полная релаксация сетки, в том числе исчезают и высокоэластические микродеформации, созданные при объединении частиц в кластеры. Освобожденные частицы, следуя за сеткой, возвращаются в свое первоначальное положение в ненагруженной матрице, так что образец ММЭ полностью восстанавливает (вспоминает) свою исходную форму.

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Качественный анализ особенностей циклического деформирования ММЭ, приведенный в предыдущем разделе, позволяет выбрать для описания материала подходящую структурно-механическую модель (СММ), простейший вариант которой представлен на рис. 2. Предлагаемая схема содержит две параллельных ветви, одна из которых – линейно-упругая пружина с жесткостью G_1 , а вторую составляют последовательно соединенные между собой пружина с жесткостью G_2 и элемент сухого трения (элемент Сен-Венана), характеризуемый усилием сдвига σ^* . Тем самым образец ММЭ представляется как объединение двух сеток: одна из них – чистый эластомер, не содержащий наполнителя, а другая состоит из эластомерных и жестких (кластеры частиц) сегментов. Сетки вложены друг в друга и поэтому могут деформироваться только аффинно. Поскольку, как видно из рис. 1, макроскопические механические характеристики материала существенно зависят от приложенного поля, следует полагать, что все три величины (G_1 , G_2 и σ^*) являются функциями напряженности H .

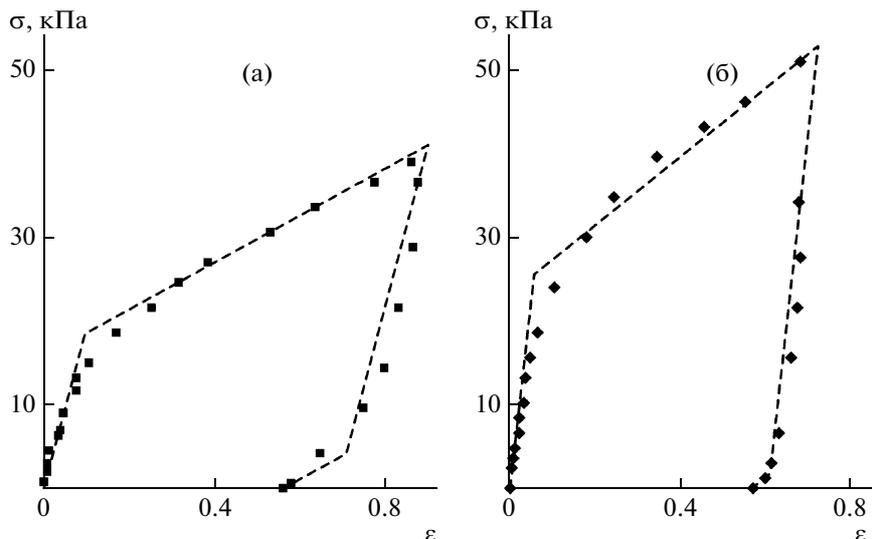


Рис. 3. Аппроксимация циклического нагружения цилиндра из ММЭ с помощью предложенной модели. $H = 120$ (а) и 260 мТл (б). Обозначения экспериментальных точек те же, что на рис. 1; числовые параметры модели (рис. 2) приведены в таблице.

Рассмотрим в рамках данной модели одномерное квазиравновесное циклическое деформирование при условии, что магнитное поле H , в котором находится образец, постоянно и однородно. Пусть величина поля H и его направление фиксированы, так что все указанные параметры имеют некоторые определенные числовые значения.

При растяжении–сжатии СММ деформация обеих ветвей одинакова: $\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2$, а механическое напряжение на СММ равно сумме напряжений в ветвях. При малых деформациях (напряжение в ветви 2 меньше σ^*) “работают” только пружины, так что эффективная жесткость СММ равна $G_1 + G_2$. На рис. 3 этому режиму соответствует прямая, выходящая из начала координат под углом $\alpha_{1+2} = \arctg(G_1 + G_2)$. В момент, когда напряжение во второй ветви достигает значения σ^* (это происходит при деформации $\epsilon_* = \sigma^*/G_2$), сопротивление элемента сухого трения падает до нуля, и напряжение в ветви 2 перестает зависеть от деформации, сохраняя постоянное значение σ^* . В таком режиме рост напряжения на СММ обусловлен только пружиной в ветви 1; соответственно угол наклона прямой $\sigma(\epsilon)$ на рис. 3 уменьшается и становится равным $\alpha_1 = \arctg(G_1) < \alpha_{1+2}$.

Остановим растяжение образца, когда деформация достигнет некоторой величины ϵ_m ; при этом равновесное напряжение на СММ $\sigma_m = G_1\epsilon_m + \sigma^*$. Хотя элемент сухого трения перестал двигаться, напряжение в цепи 2 остается равным σ^* : его создает пружина 2, деформированная до значения $\epsilon_* < \epsilon_m$, т.е. $\sigma_m = G_1\epsilon_m + G_2\epsilon_*$.

Перейдем к режиму снижения нагрузки. Поскольку обе пружины были растянуты, они стремятся вернуться в недеформированное состояние; на этом участке рис. 3 график зависимости $\sigma(\epsilon)$ идет вниз с наклоном $G_1 + G_2$. По достижении деформации $\epsilon_m - \epsilon_*$ (ветвь 2 набрала ее в результате скольжения элемента сухого трения) пружина 2 приобретет свою первоначальную (равновесную) длину, но пружина 1 будет все еще растянута по сравнению со своим равновесным размером. При дальнейшем снижении нагрузки пружина 1 продолжит сокращаться, при этом ей придется сжимать пружину 2. Иными словами, напряжение в ветви 2 будет теперь иметь обратный знак по отношению к режиму растяжения. Если упругость пружины 2 инвариантна по отношению к растяжению–сжатию, то жесткость СММ при переходе к сжатию пружины 2 не изменится и останется равной $G_1 + G_2$. Когда напряжение в ветви 2 достигнет величины $-\sigma^*$, “включится” элемент сухого трения; его скольжение остановит дальнейшее сжатие пружины 2 и будет поддерживать напряжение в ветви 2 постоянным и равным $-\sigma^*$.

Сжатие остановится, когда напряжение на СММ обратится в нуль, т.е. напряжения в ветвях компенсируют друг друга. Этому состоянию соответствует остаточная деформация ϵ_r . Величина ϵ_r зависит от того, “включался” ли элемент сухого трения на этапе разгрузки, что в свою очередь определяется наибольшей деформацией ϵ_m , достигнутой при растяжении. Если величина ϵ_m превысила критическое значение

$$\epsilon_{max} = \epsilon_*(2 + G_1/G_2), \tag{1}$$

Оценки параметров структурно-механической модели, полученные из сопоставления с данными рис. 1 при растяжении

H , мТл	G_1 , кПа	G_2 , кПа	ε_*	ε_r	ε_m	σ^* , кПа
120	28	164	0.096	0.56	0.9	15.7
260	41	413	0.057	0.57	0.72	23.1

то для остаточной деформации получаем универсальное соотношение

$$\varepsilon_r = (G_2/G_1)\varepsilon_* \quad (2)$$

В противном случае остаточная деформация оказывается линейной функцией ε_m согласно

$$\varepsilon_r = G_2(\varepsilon_m - \varepsilon_*)/(G_1 + G_2). \quad (3)$$

Очевидно, что при $\varepsilon_m < \varepsilon_*$ остаточная деформация тождественно равна нулю.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Предложенная структурно-механическая модель является, по существу, эвристической, поэтому конкретные значения трех входящих в нее материальных параметров могут быть получены только из сравнения модельной петли деформирования (рис. 3) с экспериментальными данными рис. 1.

Коэффициенты жесткости пружин определяются по углам наклона α_{1+2} и α_1 кривой зависимости напряжение–деформация на этапе нагружения согласно соотношениям $G_1 + G_2 = \text{tg}\alpha_{1+2}$ и $G_1 = \text{tg}\alpha_1$. Точка изменения наклона имеет абсциссу ε_* и соответствует переходу к пластическому деформированию – “включается” элемент сухого трения. Ордината этой точки $\sigma_1^* = \varepsilon_*G_1 + \sigma^*$ дает оценку усилия сдвига σ^* . Отметим, что графики экспериментальных зависимостей деформация–напряжение не имеют однозначно определенных точек излома, так что значения ε_* и σ^* всегда приходится выбирать несколько произвольно, внося тем самым погрешность.

Величину остаточной деформации ε_r , казалось бы, можно найти по экспериментальным кривым довольно точно. Однако для интерпретации полученного значения требуется прежде установить, превысила ли наибольшая достигнутая деформация ε_m величину ε_{max} , определяемую формулой (1). Для такого сравнения приходится использовать оценочное значение ε_* , которое, как указано выше, содержит погрешность.

В рассматриваемой модели величина ε_* , при которой включается механизм магнитной пластичности (перегруппировка кластеров), прин-

ципально важна. Поэтому значения параметров для интерпретации измерений (рис. 1) мы выбирали, стремясь удовлетворить одновременно двум условиям. Первое из них – “локальное”: приблизить значение пороговой деформации ε_* к ее экспериментальной оценке; второе – “интегральное”: добиться максимального геометрического подобия между модельным циклом и экспериментальной зависимостью $\sigma(\varepsilon)$. Числовые результаты приведены в таблице, а соответствующие им модельные циклы – на рис. 3.

Отметим, что, согласно рис. 1, в поле 120 мТл на второй половине участка разгрузки наблюдаемый дифференциальный модуль упругости монотонно уменьшается – кривая имеет заметную выпуклость в сторону увеличения ε . В то же время у ММЭ, намагниченного полем 260 мТл, такое поведение явно не просматривается. Вероятная причина этого – медленные релаксационные процессы; мы полагаем, что при снижении скорости разгрузки искривление обратного хода кривой $\sigma(\varepsilon)$ уменьшится.

ЗАВИСИМОСТЬ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОТ ПРИЛОЖЕННОГО ПОЛЯ

Согласно сделанным предположениям, все коэффициенты нашей модели являются функциями внешнего магнитного поля. В частности, при $H = 0$ в системе остается лишь один упругий элемент, а $G_2 = \sigma^* = 0$. Хотя опубликованный экспериментальный материал [10] недостаточен для исчерпывающей верификации полевых зависимостей, оценим это поведение, опираясь на данные измерений в полях 120 и 260 мТл (рис. 1).

Возьмем за основу функциональную форму, которая в работе [14] была использована для описания зависимости начальных модулей упругости текстурованных магнитных эластомеров от приложенного поля, и представим коэффициенты нашей модели в виде

$$G_1(H) = G_{10} + \frac{(G_{1\infty} - G_{10})H^2}{H^2 + B_1^2}, \quad G_2(H) = \frac{G_{2\infty}H^2}{H^2 + B_2^2}, \quad (4)$$

$$\sigma^*(H) = \frac{\sigma_{\infty}^*H^2}{H^2 + B_S^2}$$

где G_{10} и $G_{1\infty}$ – предельные значения G_1 в нулевом и сильном полях соответственно, $G_{2\infty}$ – предель-

ное значение G_2 в сильном поле, σ_∞^* – предел пологового напряжения при $H \rightarrow \infty$, а B_i – константы. Представление (4) отражает два главных ожидаемых свойства реологических параметров ММЭ, содержащих магнитомягкие частицы: квадратичный рост ($\propto H^2$) при малых полях и насыщение в области сильных полей. Подстановка данных из таблицы в формулы (4) приводит к системе простых алгебраических уравнений, решение которой дает следующие числовые значения:

G_{10} , кПа	$G_{1\infty}$, кПа	B_1 , мТл	$G_{2\infty}$, кПа	B_2 , мТл	σ_∞^* , кПа	B_S , мТл
16.3	51.6	171	701	217	26.5	99.4

Поскольку эти данные содержат значительную погрешность, имеет смысл обсуждать только порядок полученных величин. В этом отношении оценки выглядят вполне разумно. В самом деле, значение модуля G_1 оказалось весьма близким к результатам измерений модуля сдвига для аналогичных ММЭ при $H = 0$ [2]. Далее, согласно формуле (4), механизм сухого трения (перегруппировка кластеров) начинает играть заметную роль при $H > B_S$. Найденное значение $B_S \sim 100$ мТл подтверждает вывод о том, что оба представленных на рис. 1 и 3 цикла ($H = 120$ и 260 мТл) соответствуют режиму, когда материал проявляет магнитоиндуцируемую пластичность. В нашей модели параметр G_1 относится к той части полимерной матрицы, которая лишь опосредованно (через условие аффинности) связана с магнитными частицами. Поэтому G_1 должен слабее зависеть от внешнего поля, чем σ^* ; полученное соотношение $B_1 \sim 2B_S$ (см. выше) подтверждает данное предположение. Как видно из формул (4), полевой вклад в G_1 насыщается при $H \gtrsim B_1$. Полученный результат вполне согласуется с данными магнитных измерений работ [2, 3], где показано, что насыщение намагниченности ММЭ того же типа, что и изучаемые в настоящей работе, наступает в полях $H > 250$ мТл, т.е. в том же диапазоне $H \gtrsim B_1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальное явление магнитной памяти формы мягких магнитных эластомеров основано на эффекте индуцируемой полем пластичности. Несмотря на то, что детали микроскопического поведения реальных композитов чрезвычайно сложны, простая реологическая модель позволя-

ет описать полуколичественно наиболее важные черты магнитомеханических свойств ММЭ. Проведенный анализ показал, что для моделирования наблюдаемых свойств материала необходимо учитывать внутреннее сухое трение.

Авторы благодарят Г.В. Степанова за чрезвычайно полезные обсуждения и предоставление таблиц экспериментальных данных из работы [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zrínyi M., Barsi L., Büki A. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 1. P. 8750; // Polymer Gels Networks. 1997. V. 5. P. 415.
2. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Самусь А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 698.
3. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Корнев К.Г., Степанов Г.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 498.
4. Nikitin L.V., Stepanov G.V., Mironova L.S., Gorunov A.I. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. Pt. 3. P. 2072.
5. Zhou G., Li J.R. // Smart Mater. Struct. 2003. V. 12. № 6. P. 859.
6. Shen Y., Golnaraghi M.F., Heppler G.R. // J. Intelligent Mater. Systems Struct. 2004. V. 15. № 1. P. 27.
7. Farshad M., Benine A. // Polym. Testing. 2004. V. 23. № 3. P. 347.
8. Farshad M., Le Roux M. // Polym. Testing. 2005. V. 24. № 2. P. 163.
9. Shimada K., Shuchi S., Kanno H. // J. Intelligent Mater. Systems Struct. 2005. V. 16. № 1. P. 15.
10. Степанов Г.В. // Тр. Междунар. плесской конф. по магнитным жидкостям. Плещ, Россия, 2006. С. 41.
11. Абрамчук С.С., Гришин Д.А., Крамаренко Е.Ю., Степанов Г.В., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 245.
12. Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L.V., Kramarenko E.Yu., Khokhlov A.R. // Polymer. 2007. V. 48. № 2. P. 488.
13. Abramchuk S., Kramarenko E., Stepanov G., Nikitin L.V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 11. P. 883.
14. Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L.V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M. // Polym. Adv. Technol. 2007. V. 18. № 7. P. 513.
15. Ginder J.M., Clark S.M., Schlotter W.F., Nichols M.E. // Int. J. Mod. Phys. B. 2002. V. 16. № 17–18. P. 2412.
16. Bellan C., Bossis G. // Int. J. Mod. Phys. B. 2002. V. 16. № 17–18. P. 2447.

УДК 541.64:539.3

ПРОЦЕССЫ НАБУХАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК¹

© 2010 г. Е. Я. Денисюк

*Учреждение Российской академии наук
Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1*

Поступила в редакцию 23.04.2009 г.
Принята в печать 28.08.2009 г.

Набухание сетчатых полимеров рассматривается как совокупность связанных процессов диффузии растворителя и деформирования полимерной матрицы. Полимер и растворитель полагаются несжимаемыми средами. Показано, что в этом случае градиент химического потенциала растворителя, являющийся движущей силой диффузии, можно представить в виде дивергенции симметричного тензора второго ранга – осмотического тензора напряжений. Последний в отличие от химического потенциала является хорошо определенной термодинамической функцией состояния системы полимер–растворитель. Уравнения и граничные условия, описывающие процессы набухания полимерных сеток при различных видах механического нагружения, сформулированы в терминах осмотического тензора напряжений. Общая теория проиллюстрирована примером описания кинетики набухания плоского образца в условиях фиксированного одноосного растяжения.

ВВЕДЕНИЕ

Набухание сетчатых полимеров в растворителях играет важную роль во многих практических процессах [1, 2], а в физической химии полимеров применяется для исследования структуры и свойств полимерных сеток [3, 4]. В настоящее время разработано большое количество теоретических моделей, предназначенных для описания свободного набухания материала, т.е. случая, когда в ходе поглощения растворителя материал внешнему механическому воздействию не подвергается [5–8]. Однако во многих реальных ситуациях поглощение и диффузия растворителя протекают при одновременном воздействии на материал внешнего механического нагружения. Последнее может существенно влиять на диффузионную кинетику переноса жидкости, а диффузионный процесс – на деформационное поведение материала и его упругую реакцию. Изучение такого рода явлений представляет интерес как для применения, так и для разработки новых экспериментальных методов исследования свойств полимерных сеток.

В настоящей работе предложен общий подход, позволяющий формулировать математические модели неравновесных процессов набухания по-

лимерных сеток при различных видах внешнего механического нагружения. Он основан на теории механодиффузии [9], с помощью которой ранее были изучены диффузионные режимы свободного набухания и транспортные свойства сетчатых эластомеров [10–13]. Эта теория описывает связанные процессы диффузии жидкости и деформирования в упругих смесях, представляющих собой упругий материал и растворенную в нем жидкость. При рассмотрении таких процессов в сетчатых эластомерах и полимерных гелях систему полимер–растворитель можно считать несжимаемой аддитивной смесью, полагая, что полимер и растворитель – несжимаемые среды, а объем набухшего в растворителе полимера равен сумме объемов “сухого” материала и поглощенного растворителя.

Такое приближение во многих случаях вполне оправдано и широко применяется в механике и физической химии полимеров. Однако при постановке и решении конкретных механодиффузионных задач оно приводит к некоторым трудностям, связанным с тем обстоятельством, что гидростатическое давление в несжимаемой смеси не является термодинамической функцией состояния системы, а есть лагранжев параметр, учитывающий наличие связи между объемной деформацией материала и концентрацией растворенной в нем жидкости. При этом давление входит как в тензор механических напряжений, так и в химический потенциал растворителя и, следовательно, в выражение для плотности диффузионного потока растворителя и уравнение диффузии

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Администрации Пермского края (коды проектов РФФИ 08-08-00541 и РФФИ – Урал 07-01-96017); гранта Президента РФ (НШ-3717.2008.1).

E-mail: denisyuk@icmm.ru (Денисюк Евгений Яковлевич).

[9]. Исходная задача существенно упрощается, если гидростатическое давление удастся определить из решения уравнения механического равновесия, а затем исключить его из уравнения диффузии. Именно такая процедура применялась при решении задач, описывающих кинетику свободного набухания полимерных сеток [10–13].

В настоящей работе показано, что данная процедура может быть реализована в самом общем виде. В результате ее применения в теории естественным образом возникает так называемый осмотический тензор напряжений, который ранее был введен при описании термодинамически равновесных режимов деформирования полимерных сеток в среде растворителя [14]. Он оказывается хорошо определенной термодинамической функцией состояния системы и в случае несжимаемой смеси способен полностью взять на себя роль химического потенциала растворителя. При введении осмотического тензора напряжений общая теория механодиффузионных процессов в несжимаемых смесях становится более прозрачной как с точки зрения механики, так и с позиций термодинамики, а ее применение к частным задачам существенно упрощается. Ниже это продемонстрировано на примере задачи о набухании плоского образца сетчатого полимера в условиях фиксированного одноосного растяжения.

ТЕОРИЯ МЕХАНОДИФФУЗИИ ДЛЯ НЕСЖИМАЕМЫХ СМЕСЕЙ

Исходная система уравнений, описывающая механодиффузионные процессы (в изотермических условиях) в несжимаемой смеси, состоящей из упругого материала и растворенной в нем жидкости (растворителя), имеет вид [9, 10]

$$Dn_1/Dt + n_1 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = -\nabla \cdot \mathbf{j} \quad (1)$$

$$Dn_2/Dt + n_2 \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (3)$$

$$\mathbf{j} = -n_1 \mathbf{K} \cdot \nabla \mu \quad (4)$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - p \mathbf{E} \quad (5)$$

$$\mu = (\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2} + V_1 p \quad (6)$$

$$f = f(\mathbf{F}, n_1, n_2) \quad (7)$$

$$J = \phi_2^0 / \phi_2 \quad (8)$$

$$\phi_1 = V_1 n_1 / (V_1 n_1 + V_2 n_2), \quad \phi_2 = V_2 n_2 / (V_1 n_1 + V_2 n_2) \quad (9)$$

Здесь n_1, n_2 — мольная плотность (концентрации) растворителя и вещества упругой матрицы соответственно; $\mathbf{j} = n_1(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)$ — плотность диффузионного потока жидкости; $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ — поле скоростей жидкости и упругой матрицы соответственно;

$D/Dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}_2 \cdot \nabla$ — материальная производная по времени; \mathbf{T} — тензор напряжений Коши; μ — химический потенциал растворителя; p — гидростатическое давление; \mathbf{E} — единичный тензор; \mathbf{K} — коэффициент проницаемости материала, который является положительным тензором второго ранга и в общем случае зависит от концентрации растворителя и деформации материала; ϕ_1, ϕ_2 — объемная доля жидкости и вещества упругой матрицы соответственно; ϕ_2^0 — объемная доля упругой матрицы в отсчетном состоянии; константы V_1, V_2 — мольные объемы растворителя и вещества упругой матрицы; $J = \det \mathbf{F}$ — третий инвариант градиента деформации \mathbf{F} , характеризующий объемную (локальную) степень набухания материала относительно отсчетного состояния.

Соотношения (1), (2) — это уравнения переноса растворителя и баланса вещества упругой матрицы; уравнение (3) — условие механического равновесия смеси; выражение (4) — физическое уравнение для плотности диффузионного потока жидкости. Тензор напряжений Коши (5) и химический потенциал растворителя (6) выражаются через плотность свободной энергии смеси, которая является функцией вида (7).

Условие несжимаемости смеси (8) означает, что единственной причиной изменения объема материала является поглощение растворителя. Объемные доли компонентов смеси определяются формулами (9). Однако для несжимаемой аддитивной смеси $V_1 n_1 + V_2 n_2 = 1$ и, следовательно,

$$\phi_1 = V_1 n_1, \quad \phi_2 = V_2 n_2 \quad (10)$$

Тем не менее, в соотношениях (7)–(9) концентрации компонентов смеси n_1 и n_2 необходимо рассматривать как независимые переменные, а условие несжимаемости (8) — как уравнение, устанавливающее их взаимосвязь между собой и деформацией материала. В выражениях для тензора напряжений (5) и химического потенциала (6) наличие связи (8) учитывается методом множителей Лагранжа [9, 14]. Таким лагранжевым множителем здесь служит гидростатическое давление, и по этой причине оно не является термодинамической функцией состояния смеси.

Деформированное состояние упругой смеси (при конечных деформациях) описывается так же, как и в нелинейной теории упругости. Вначале выбирается некоторое состояние механически ненагруженного материала с однородным распределением растворителя. Оно считается недеформированным и называется отсчетным. В нем вводится материальная (лагранжева) система координат (q^1, q^2, q^3) , которая связывается с упругой матрицей. Пространственное положение материальных частиц упругой матрицы в отсчетном со-

стоянии (отсчетная конфигурация) задается радиус-вектором $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^1, q^2, q^3)$, а их положение в деформированном (текущем) состоянии — радиус-вектором $\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^1, q^2, q^3, t)$. В отсчетной и текущей конфигурациях вводятся координатные базисы $\mathbf{r}_i = \partial \mathbf{r} / \partial q^i$, $\mathbf{R}_i = \partial \mathbf{R} / \partial q^i$, соответствующие им взаимные базисы \mathbf{r}^i и \mathbf{R}^i , удовлетворяющие соотношению $\mathbf{r}^i \cdot \mathbf{r}_j = \mathbf{R}^i \cdot \mathbf{R}_j = \delta^i_j$, и набла-операторы $\overset{\circ}{\nabla} = \mathbf{r}^i \partial / \partial q^i$, $\nabla = \mathbf{R}^i \partial / \partial q^i$, действующие в отсчетной и текущей конфигурациях смеси соответственно. Градиент деформации \mathbf{F} , меры деформации Фингера \mathbf{B} и Коши—Грина \mathbf{C} , а также их главные инварианты определяются формулами [15]

$$\mathbf{F} = \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{F}^T \cdot \mathbf{F}, \quad \mathbf{C} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T \quad (11)$$

$$I_1(\mathbf{B}) = \mathbf{E} : \mathbf{B}, \quad I_2(\mathbf{B}) = \frac{1}{2}[I_1^2(\mathbf{B}) - I_1(\mathbf{B}^2)],$$

$$I_3(\mathbf{B}) = \det(\mathbf{B}) = J^2, \quad J = \det \mathbf{F} \quad (12)$$

$$I_1(\mathbf{C}) = I_1(\mathbf{B}), \quad I_2(\mathbf{C}) = I_2(\mathbf{B}), \quad I_3(\mathbf{C}) = I_3(\mathbf{B})$$

Текущее состояние несжимаемой смеси характеризуют функции

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}(q^k, t), \quad J = J(q^k, t), \quad p = p(q^k, t),$$

которые должны определяться из решения краевой задачи, описывающей механодиффузионный процесс. Такая задача включает систему уравнений (1)–(9) и начально-краевые условия, задающие состояние смеси в начальный момент времени, условия ее механического нагружения и взаимодействия (массообмена) с окружающей средой. Следуя работе [9], рассмотрим постановку типичных механодиффузионных задач и сформулируем основные виды граничных условий.

Вначале нужно задать отсчетную конфигурацию смеси. Для этого необходимо выбрать некоторое механически ненагруженное состояние материала с однородным распределением растворителя, ввести материальную систему координат q^k , затем с помощью функции $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q^k)$ и величины ϕ_2^0 зафиксировать конфигурацию упругой матрицы и концентрацию растворителя в данном состоянии. Отсчетное состояние считается недеформированным и в дальнейшем служит для определения деформации материала.

Начальное состояние смеси задается функцией $\mathbf{R}_0(q^k)$, такой, что в начальный момент времени $t = 0$ текущая конфигурация смеси

$$\mathbf{R}(q^k, 0) = \mathbf{R}_0(q^k) \quad (13)$$

Функция $\mathbf{R}_0(q^k)$ может быть неизвестна, а задано только начальное распределение растворителя $J_0(q^k)$:

$$J(q^k, 0) = J_0(q^k) \quad (14)$$

В этом случае для определения начальной конфигурации смеси (13) необходимо решить уравнение механического равновесия (3) с соответствующими граничными условиями, задающими внешнее механическое нагружение материала (в начальный момент времени).

Ограничимся рассмотрением двух типов таких условий. Будем полагать, что на части границы тела действуют поверхностные силы с плотностью $\mathbf{g}(q^k, t)$, а пространственное положение остальной части границы задано и описывается функцией $\mathbf{R}_*(q^k, t)$. Тогда граничные условия имеют вид

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g}(q^k, t) \quad (15)$$

$$\mathbf{R}(q^k, t) = \mathbf{R}_*(q^k, t), \quad (16)$$

где \mathbf{N} — единичный вектор внешней нормали в текущей конфигурации, а координаты q^k принимают значения, отвечающие соответствующим частям границы тела.

Сформулируем условия массообмена материала с внешней средой. Предположим, что на части границы тела задан химический потенциал растворителя μ_* , а на остальной ее части — нормальная составляющая плотности диффузионного потока растворителя j_* . Соответствующие граничные условия описываются соотношениями

$$\mu = \mu_*(q^k, t) \quad (17)$$

$$-\mathbf{N} \cdot n_1 \mathbf{K} \cdot \nabla \mu = j_*(q^k, t) \quad (18)$$

Они являются естественным обобщением граничных условий первого и второго рода классической теории диффузии. В частности, первое из них означает, что на границе контакта тела с внешней средой имеет место локальное термодинамическое равновесие.

Сейчас наша цель состоит в том, чтобы исключить гидростатическое давление из выражения для плотности диффузионного потока растворителя (4) и граничных условий массообмена (17)–(18). Для этого соотношения (11) и (12) представим в виде

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_0 - p \mathbf{E}, \quad \mathbf{T}_0 = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2}, \quad (19)$$

$$\mu = V_1(p - \pi), \quad \pi = -V_1^{-1}(\partial f / \partial n_1)_{\mathbf{F}, n_2} \quad (20)$$

Из выражения (19) и уравнения механического равновесия (3) находим $\nabla p = \nabla \cdot \mathbf{T}_0$. Отсюда и из равенств (19)–(20) имеем

$$\nabla \mu = V_1(\nabla p - \nabla \pi) = V_1(\nabla \cdot \mathbf{T}_0 - \nabla \pi) = V_1 \nabla \Pi$$

Это позволяет записать плотность диффузионного потока (4) (с учетом первого равенства (10)) в виде

$$\mathbf{j} = -\phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \Pi), \quad (21)$$

где тензор второго ранга

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{F}^T \cdot (\partial f / \partial \mathbf{F})_{n_1, n_2} - \pi \mathbf{E} \quad (22)$$

Он имеет такую же структуру, как и тензор механических напряжений (11). Роль гидростатического давления здесь играет определяемый второй формулой (20) параметр π , который в термодинамике растворов называется осмотическим давлением [16]. По этой причине тензор (22) естественно назвать осмотическим тензором напряжений. В работе [14] он был введен при описании термодинамически равновесных состояний полимерных сеток, подвергнутых статическому нагружению в среде растворителя.

Представим граничные условия (17), (18) в терминах осмотического тензора напряжений. Такое представление зависит от условий механического нагружения материала. Следовательно, необходимо рассмотреть различные варианты сочетаний условия массообмена—условия механического нагружения. Особого рассмотрения требует случай, когда на поверхности тела задан химический потенциал растворителя, т.е. граничное условие (17).

Пусть на той части границы тела, где задан химический потенциал (17), действуют поверхностные силы (15). Используя формулу (20), условие (17) запишем как $p - \pi = -\pi_*$, где $\pi_* = -V_1^{-1} \mu_*$ — осмотическое давление растворителя внешней среды. Сюда подставим давление $p = \mathbf{N} \cdot \mathbf{T}_0 \cdot \mathbf{N} - \mathbf{N} \cdot \mathbf{g}$, которое найдем из условия (15) и равенства (19). С учетом определения (22) граничные условия (15) и (17) представим в виде

$$\mathbf{N} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{g}(q^k, t), \quad \mathbf{N} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{N} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{g}(q^k, t) - \pi_*(q^k, t) \quad (23)$$

Случаю, когда на границе тела задан химический потенциал растворителя (17), а ее пространственное положение определяется соотношением (16), отвечают граничные условия

$$\mathbf{R}(q^k, t) = \mathbf{R}_*(q^k, t), \quad \mathbf{N} \cdot (\mathbf{\Pi} - \mathbf{T}) \cdot \mathbf{N} = -\pi_*(q^k, t) \quad (24)$$

Воспользовавшись выражениями (19), (20) и (22), нетрудно проверить, что второе соотношение (24) эквивалентно условию (17).

Что касается граничного условия (18), то оно не зависит от вида механического нагружения тела и с учетом формулы (21) сводится к выражению

$$-\mathbf{N} \cdot \phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi}) = j_*(q^k, t) \quad (25)$$

В частном случае, когда массообмен с внешней средой отсутствует, в нем следует положить $j_* = 0$.

Таким образом, механо-диффузионные процессы в несжимаемой аддитивной смеси описываются уравнениями (1)–(3), (5), (7)–(9), (21), (22) и начально-краевыми условиями (13)–(16), (23)–(25). В частности, из выражения (21) следует, что движущей силой диффузии здесь служит дивергенция осмотического тензора напряжений, которая (с точностью постоянного множителя) эквивалентна градиенту химического потенциала растворителя. Однако в отличие от химического потенциала, содержащего гидростатическое давление, осмотический тензор напряжений оказывается функцией состояния смеси. Это видно из формулы (22) и определения осмотического давления (20).

Из выражения (21) также следует, что дивергенция осмотического тензора напряжений является естественной мерой отклонения несжимаемой смеси от термодинамического равновесия. В частности, если

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = 0, \quad (26)$$

то диффузия растворителя отсутствует и смесь находится в термодинамически равновесном состоянии, которое можно определить из решения уравнения (26) с соответствующими граничными условиями, задающими действующие на смесь внешние механические нагрузки [14].

По-видимому, впервые понятие осмотического тензора напряжений было введено Li и Tanaka [7] из эвристических соображений при описании процессов набухания полимерных сеток в приближении малых деформаций материала. Основное уравнение их теории имеет вид

$$\partial \mathbf{u} / \partial t - \zeta^{-1} \nabla \cdot \mathbf{\Pi} = 0, \quad (27)$$

где \mathbf{u} — поле перемещений полимерной матрицы, а константа ζ — коэффициент трения между растворителем и полимером. Интересно сравнить его с аналогичным уравнением, вытекающим из рассматриваемой здесь теории.

Для этого равенства (1), (2) умножим на V_1 , V_2 соответственно и сложим. Учитывая соотношения (10) и тождество $\phi_1 + \phi_2 = 1$, получим

$$\nabla \cdot (\mathbf{v}_2 + V_1 \mathbf{j}) = 0 \quad (28)$$

Поле перемещений полимерной матрицы $\mathbf{u}(q^k, t) = \mathbf{R}(q^k, t) - \mathbf{r}(q^k)$ и, следовательно, скорость ее движения $\mathbf{v}_2 = \partial \mathbf{R} / \partial t = \partial \mathbf{u} / \partial t$. (Производные по времени здесь берутся при фиксированных значениях материальных координат.) Подставив приведенное равенство и формулу (21) в уравнение (28), получаем соотношение

$$\nabla \cdot [\partial \mathbf{u} / \partial t - V_1 \phi_1 \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi})] = 0 \quad (29)$$

Из сравнения соотношений (27)–(29) нетрудно заметить, что уравнение (27) эквивалентно равенству $\mathbf{v}_2 = -V_1 \mathbf{j}$, которое означает, что деформация материала может возникать только в результате поглощения и диффузии растворителя. Это существенно ограничивает область применения теории Ли и Танаки. В частности, она не позволяет описывать процессы набухания материала, подвергаемого механическому нагружению, поскольку причиной деформации в данном случае является не только поглощение растворителя, но и внешние силы.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ В ОТСЧЕТНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

Система уравнений и граничных условий, сформулированная выше, описывает механо-диффузионный процесс в текущей конфигурации смеси, которая, как правило, неизвестна и подлежит определению. Однако этот же процесс можно описать в отсчетной конфигурации. Возможность такого описания основана на том, что деформация есть взаимно однозначное (достаточно гладкое) отображение отсчетной конфигурации в текущую [15]. Это позволяет все уравнения и параметры, характеризующие текущее состояние тела, отобразить на область пространства, занимаемую им в отсчетной конфигурации, что во многих случаях приводит к заметному упрощению задачи.

Для представления уравнений в отсчетной конфигурации воспользуемся известными соотношениями [15]

$$\nabla = \mathbf{F}^{-1} \cdot \overset{\circ}{\nabla}, \quad \overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{v}_2 = J^{-1} \partial J / \partial t, \quad (30)$$

где $\mathbf{F}^{-T} = (\mathbf{F}^T)^{-1}$ – обратный тензор к транспонированному. Здесь и далее полагается, что все величины, характеризующие состояние смеси, являются функциями материальных координат, поэтому частная производная по времени эквивалентна субстанциональной производной: $(\partial / \partial t)_{q^k} = D / Dt$.

Применив формулы (30) к уравнениям (1)–(3), (21), получаем следующие соотношения:

$$\partial N_1 / \partial t = -\overset{\circ}{\nabla} \cdot (V_1 \mathbf{j}^0), \quad \partial N_2 / \partial t = 0, \quad (31)$$

$$\overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{T}^0 = 0 \quad (32)$$

$$\mathbf{j}^0 = \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{j} = -\phi_1 \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi}) = \quad (33)$$

$$= -\phi_1 \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{\Pi}^0)$$

$$\mathbf{T}^0 = \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{T}, \quad \mathbf{\Pi}^0 = \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{\Pi} \quad (34)$$

$$N_1 = J n_1, \quad N_2 = J n_2, \quad (35)$$

где \mathbf{T}^0 – тензор напряжений Пиолы, $\mathbf{\Pi}^0$ – осмотический тензор напряжений Пиолы, \mathbf{j}^0 – плотность диффузионного потока Пиолы, N_1, N_2 – мольные концентрации растворителя и цепей полимерной сетки соответственно, отнесенные к единичному объему смеси в отсчетной конфигурации. Согласно второму уравнению (31), величина N_2 от времени не зависит – она определяется выбором отсчетного состояния смеси. Из выражений (8), (10) и (35) следует, что

$$N_1 = V_1^{-1} (J - \phi_2^0), \quad N_2 = V_2^{-1} \phi_2^0 \quad (36)$$

Подставив выражение (33) в первое уравнение (31) и учитывая первое равенство (36), находим уравнение диффузии растворителя в отсчетной конфигурации

$$\partial J / \partial t = \overset{\circ}{\nabla} \cdot [V_1 \phi_1 \mathbf{J} \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{\Pi})], \quad (37)$$

Применив формулы (30) к граничным условиям (23)–(25), получаем

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{T}^0 = \mathbf{g}^0(q^k, t),$$

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Pi}^0 \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{g}^0 \cdot \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n}) J \pi_*$$

$$\mathbf{R}(q^k, t) = \mathbf{R}_*(q^k, t), \quad (38)$$

$$\mathbf{n} (\mathbf{\Pi}^0 - \mathbf{T}^0) \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n} = -(\mathbf{n} \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n}) J \pi_*$$

$$-\mathbf{n} \cdot \phi_1 \mathbf{F}^{-T} \cdot \mathbf{K} \cdot (\overset{\circ}{\nabla} \cdot \mathbf{\Pi}^0) = j_*^0 \quad (39)$$

$$\mathbf{g}^0 = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n})^{1/2} J \mathbf{g}, \quad j_*^0 = J (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n})^{1/2} j_*,$$

где \mathbf{g}^0 и j_*^0 – поверхностные силы и нормальная составляющая диффузионного потока на границе тела. Единичный вектор внешней нормали в отсчетной конфигурации \mathbf{n} связан с вектором нормали в текущей конфигурации соотношением [15] $\mathbf{N} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}^{-1} \cdot \mathbf{n})^{-1/2} \mathbf{F}^{-1} \cdot \mathbf{n}$.

НЕСЖИМАЕМАЯ ИЗОТРОПНАЯ СМЕСЬ

Плотность свободной энергии изотропной несжимаемой смеси можно представить в виде [9, 14]

$$f = f(\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_1, n_2) \quad (40)$$

Здесь \hat{I}_1, \hat{I}_2 – главные инварианты меры деформации искажения формы $\hat{\mathbf{B}}$, определяемые формулами

$$\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / J^{2/3}, \quad \hat{I}_1 = I_1(\hat{\mathbf{B}}) = I_1 / J^{2/3}, \quad (41)$$

$$\hat{I}_2 = I_2(\hat{\mathbf{B}}) = I_2 / J^{4/3},$$

где I_s ($s = 1, 2, 3$) – инварианты меры деформации Фингера.

Применив соотношения (5), (6), (20), (22) к выражению (40) и используя формулы дифференцирования [9, 15]

$$\partial \hat{I}_1 / \partial \mathbf{F} = 2\mathbf{F}^{-T} \cdot (\hat{\mathbf{B}} - \hat{I}_1 \mathbf{E} / 3),$$

$$\partial \hat{I}_2 / \partial \mathbf{F} = 2\mathbf{F}^{-T} \cdot [(\hat{\mathbf{B}} - \hat{I}_1 \mathbf{E} / 3) \hat{I}_1 - (\hat{\mathbf{B}}^2 - I_1(\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} / 3)],$$

находим, что

$$\mu = (\partial f / \partial n_1)_{\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_2} + V_1 p \quad (42)$$

$$\mathbf{T} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} \hat{I}_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (43)$$

$$\mathbf{\Pi} = \xi_1 \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - \xi_2 \left(\hat{\mathbf{B}}^2 - \frac{1}{3} I_1 (\hat{\mathbf{B}}^2) \mathbf{E} \right) - \pi \mathbf{E}, \quad (44)$$

$$\pi = -V_1^{-1} (\partial f / \partial n_1)_{\hat{I}_1, \hat{I}_2, n_2}$$

$$\xi_1 = 2\partial f / \partial \hat{I}_1 + 2\hat{I}_1 \partial f / \partial \hat{I}_2, \quad \xi_2 = 2\partial f / \partial \hat{I}_2 \quad (45)$$

Коэффициент проницаемости – это положительный тензор второго ранга, который в общем случае зависит от деформации материала и концентрации растворителя. Для изотропной несжимаемой смеси он имеет следующую структуру [9, 13]:

$$\mathbf{K} = k_0 \mathbf{E} + k_1 \hat{\mathbf{B}} + k_2 \hat{\mathbf{B}}^2, \quad k_s = k_s(\hat{I}_1, \hat{I}_2, \phi_2), \quad (46)$$

$$(s = 0, 1, 2)$$

Параметризация свободной энергии и всех определяющих соотношений смеси в терминах меры деформации искажения формы и ее инвариантов (41) делает их независимыми от выбора отсчетной конфигурации, в качестве которой может служить любое механически ненагруженное состояние материала с однородным распределением растворителя в его объеме [14]. Благодаря этому удается легко осуществлять выбор наиболее удобной (при описании конкретного процесса) отсчетной конфигурации.

В качестве примера построим соотношения для тензора напряжений, химического потенциала растворителя и осмотического тензора напряжений на основе теории полимерных сеток Флори–Ренера [17]. Инвариантное выражение для плотности свободной энергии набухшего в растворителе сетчатого полимера, вытекающее из этой теории, имеет вид [9, 14]

$$f = RT \left(n_1 \ln \phi_1 + \chi n_1 \phi_2 + \frac{1}{2} n_2 \phi_2^{-2/3} \hat{I}_1 \right)$$

(T – абсолютная температура, R – универсальная газовая постоянная, χ – параметр Флори–Хаггинса, n_2 – мольная концентрация цепей полимерной сетки). Для простоты здесь опущены некоторые несущественные для дальнейшего изложения коэффициенты и слагаемые. Отсюда (с помощью формул (42)–(45)) получаем выражения

$$\mathbf{T} = RT V_2^{-1} \phi_2^{1/3} \left(\hat{\mathbf{B}} - \frac{1}{3} \hat{I}_1 \mathbf{E} \right) - p \mathbf{E} \quad (47)$$

$$\mu = RT \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right) + V_1 p \quad (48)$$

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 \right)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left[Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} + \left(\ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 \right) \mathbf{E} \right], \quad (49)$$

где безразмерный параметр $Z = V_2 / V_1$ (V_2 – средний мольный объем цепей полимерной сетки). При их выводе использована формула дифференцирования объемных долей компонентов

$$\partial \phi_2 / \partial n_1 = -\partial \phi_1 / \partial n_1 = -\phi_2^2 / (Z n_2)$$

и соотношения (10).

При больших степенях набухания полимерной сетки $\phi_2 \ll 1$, что позволяет в выражениях (48) и (49) воспользоваться разложением

$$\ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \phi_2^2 / 2 + O(\phi_2^3) \quad (50)$$

Ограничившись двумя первыми членами разложения, получаем соотношения

$$\pi = -RT V_1^{-1} \left(\frac{1}{3} Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{I}_1 - b \phi_2^\alpha \right) \quad (51)$$

$$\mathbf{\Pi} = RT V_1^{-1} \left(Z^{-1} \phi_2^{1/3} \hat{\mathbf{B}} - b \phi_2^\alpha \mathbf{E} \right), \quad (52)$$

где $\alpha = 2$ и $b = 1/2 - \chi$. Данные асимптотические формулы справедливы при $\chi < 1/2$, т.е. для хороших растворителей. Для так называемых тетра-растворителей $\chi = 1/2$ и, следовательно, параметр $b = 0$, поэтому в формуле (50) необходимо учесть следующий член разложения. В результате получаются те же выражения (51), (52), в которых $\alpha = 3$ и $b = 1/3$.

Отметим, что набухшие в хорошем растворителе полимерные сетки во многом ведут себя как полуразбавленные полимерные растворы. Их свойства описываются скейлинговым законом Де Клуазо [18], согласно которому в соотношениях (51), (52) следует положить $\alpha = 9/4$.

НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В УСЛОВИЯХ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

Сформулированную выше систему уравнений применим к описанию неравновесного процесса набухания сетчатых полимеров в условиях фиксированного одноосного растяжения. Задачу рассмотрим в следующей постановке. Плоский (изотропный) образец эластомера или полимерного геля (рис. 1) подвергается одноосному растяжению в продольном направлении и в начальный момент времени $t = 0$ помещается в растворитель. Требуется установить диффузионную кинетику поглощения растворителя материалом, а также

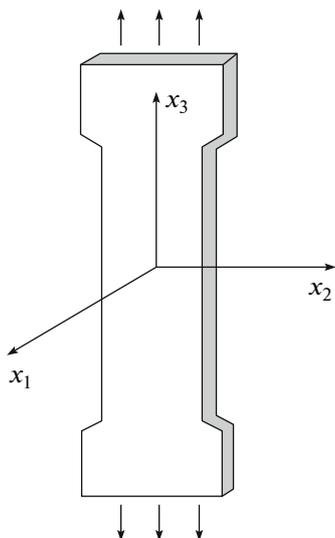


Рис. 1. Образец сетчатого полимера, набухающий в растворителе в условиях одноосного растяжения.

определить эволюцию напряженно-деформированного состояния образца и его упругой реакции.

Полагая, что толщина образца много меньше всех остальных размеров, образец будем рассматривать как бесконечно протяженный плоский слой. Исходя из симметрии задачи, будем также считать, что текущее распределение растворителя симметрично относительно продольной плоскости, проходящей через центр образца, и не зависит от продольных координат. Это позволяет рассматривать задачу в одномерной постановке.

В качестве отсчетного выберем произвольное состояние механически ненагруженного слоя с однородным распределением растворителя. Пусть $2h$ — его толщина, а ϕ_2^0 — объемная доля полимера в таком состоянии. В центре слоя поместим декартову (материальную) систему координат x_k и свяжем ее с полимерной матрицей. Ось x_1 направим поперек слоя, а оси x_2, x_3 — вдоль слоя. Радиус-векторы, определяющие отсчетную и текущую конфигурации образца, представим в виде

$$\mathbf{r} = \sum_{k=1}^3 x_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{R} = \sum_{k=1}^3 X_k \mathbf{e}_k \quad (53)$$

$$X_1 = X_1(x_1, t), \quad X_2 = \lambda_2(t)x_2, \quad X_3 = \lambda_3 x_3, \quad (54)$$

где \mathbf{e}_k — ортонормированный декартов базис, X_k — декартовы координаты, определяющие пространственное положение частиц полимерной матрицы в текущем состоянии; λ_2, λ_3 — относительное удлинение слоя в продольных направлениях, причем λ_3 — заданная фиксированная величина, характеризующая степень растяжения об-

разца (вдоль оси x_3). Отсюда находим градиент деформации и меры деформации:

$$\mathbf{F} = \overset{\circ}{\nabla} \mathbf{R} = \sum_{i=1}^3 \mathbf{e}_i \partial \mathbf{R} / \partial x_i = \sum_{i=1}^3 \lambda_i \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i \quad (55)$$

$$\mathbf{B} = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i, \quad \hat{\mathbf{B}} = \sum_{i=1}^3 \hat{\lambda}_i^2 \mathbf{e}_i \mathbf{e}_i \quad (56)$$

$$\hat{\lambda}_i = \lambda_i / J^{1/3} \quad (57)$$

$$J(x_1, t) = \lambda_1(x_1, t) \lambda_2(t) \lambda_3, \quad \lambda_1(x_1, t) = \partial X_1(x_1, t) / \partial x_1 \quad (58)$$

Здесь $\lambda_1(x_1, t)$ — локальное относительное поперечное удлинение слоя. Согласно первой формуле (58),

$$\lambda_1 = J / (\lambda_2 \lambda_3) \quad (59)$$

Тензор напряжений (43) и осмотический тензор напряжений (44) соосны с мерой деформации Фингера. Последняя в силу равенств (55)–(56) соосна с градиентом деформации и имеет диагональную структуру, поэтому тензоры (43), (44) и соответствующие им тензоры Пиолы (34) также диагональны:

$$\mathbf{T} = \sum_{k=1}^3 \sigma_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{\Pi} = \sum_{k=1}^3 \Pi_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \quad (60)$$

$$\mathbf{T}^0 = \sum_{k=1}^3 \sigma_k^0 \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k, \quad \mathbf{\Pi}^0 = \sum_{k=1}^3 \Pi_k^0 \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \quad (61)$$

$$\sigma_k^0 = J \lambda_k^{-1} \sigma_k, \quad \Pi_k^0 = J \lambda_k^{-1} \Pi_k \quad (62)$$

Отметим, что компоненты тензоров Пиолы σ_k^0, Π_k^0 характеризуют напряжения, отнесенные к исходному сечению недеформированного материала в отсчетной конфигурации, а σ_k, Π_k — “истинные” напряжения, отнесенные к текущему сечению образца.

Согласно формулам (55)–(62), параметры текущего состояния материала могут зависеть только от поперечной координаты x_1 и времени, поэтому уравнение диффузии (37), уравнение механического равновесия (32) и система и начально-краевых условий, описывающих процесс набухания плоского слоя, приобретают вид

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(V_1 \phi_1 J \lambda_1^{-2} K_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \Pi_1 \right), \quad 0 < x_1 < h, \quad t > 0 \quad (63)$$

$$\partial \sigma_1^0 / \partial x_1 = 0, \quad 0 < x_1 < h, \quad t > 0, \quad (64)$$

$$J(x_1, 0) = J_0 = \phi_2^0 / \phi_2, \quad (65)$$

$$\lambda_1(x_1, 0) = \lambda_2(0) = (J_0 / \lambda_3)^{1/2} \quad \text{при } t = 0$$

$$\sigma_1^0 = 0, \quad \Pi_1 = 0 \quad \text{при } x_1 = h \quad (66)$$

$$\langle \sigma_2^0 \rangle = 0, \quad P(t) = \langle \sigma_3^0 \rangle \quad (67)$$

$$\partial \Pi_1 / \partial x_1 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = 0, \quad (68)$$

где ϕ_{20} — объемная доля полимера в начальном состоянии образца, K_1 — поперечная компонента тензора проницаемости (46), $P(t)$ — текущая упругая реакция образца, равная действующей вдоль оси x_3 средней силе, отнесенной к единичной площади поперечного сечения образца в отсчетной конфигурации. Угловыми скобками обозначен интеграл $h^{-1} \int_0^h \dots dx_1$. Условия (66) и (67) означают, что в поперечном направлении и вдоль оси x_2 образец механическому нагружению не подвергается, а на его границе с растворителем имеет место локальное термодинамическое равновесие (химический потенциал жидкой фазы растворителя здесь полагается равным нулю). Условие (68) вытекает из симметрии диффузионного процесса.

Интегральными характеристиками процесса являются кинетическая кривая $g(t)$ и релаксационная кривая $R(t)$:

$$g(t) = (\langle J(x, t) \rangle - J_0) / (\bar{J} - J_0), \quad (69)$$

$$R(t) = (P_0 - P(t)) / (P_0 - \bar{P})$$

Здесь \bar{J} , \bar{P} — равновесные (предельные) значения функций $J(x, t)$ и $P(t)$, характеризующие объемную степень набухания и упругую реакцию деформированного образца после завершения диффузионного процесса и достижения им термодинамического равновесия с растворителем.

Нетрудно видеть, что решение уравнения механического равновесия (64) с учетом первого граничного условия (66) сводится к тождеству

$$\sigma_1^0 = \sigma_1 \equiv 0 \quad (70)$$

Далее параметры λ_k , J не являются независимыми — они связаны между собой соотношением (59). В качестве независимых переменных выберем J , λ_2 , λ_3 . Среди них только J зависит от координаты x_1 , поэтому $\partial \Pi_1 / \partial x_1 = \partial \Pi_1 / \partial J \partial J / \partial x_1$ и уравнение диффузии (63), а также граничное условие (68) можно записать в виде

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left(D(J, \lambda_2, \lambda_3) \frac{\partial J}{\partial x_1} \right), \quad 0 < x_1 < h, \quad t > 0 \quad (71)$$

$$D = V_1 \phi_1 J \lambda_1^{-2} K_1 (\partial \Pi_1 / \partial J) \quad (72)$$

$$\partial J / \partial x_1 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = 0, \quad (73)$$

где функция $D = D(J, \lambda_2, \lambda_3)$ — коэффициент диффузии растворителя в материале.

К полученной системе уравнений необходимо добавить физические соотношения для тензора напряжений, осмотического тензора напряжений и коэффициента проницаемости. Для этого обратимся к теории Флори—Ренера. Из выражений (47) и (49) с учетом формул (8), (55)–(62) имеем

$$\Pi_1 = RTV_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2] \quad (74)$$

$$\sigma_k^0 = G \lambda_k^{-1} (\lambda_k^2 - I_1/3) - J \lambda_k^{-1} p \quad (k = 1, 2, 3) \quad (75)$$

Здесь $\phi_2 = \phi_2^0 / J$, $\phi_1 = 1 - \phi_2^0 / J$, константа $G = RTV_2^{-1} (\phi_2^0)^{1/3}$ — это модуль сдвига материала в отсчетном состоянии.

Используя формулу (75) для $k = 1$, с помощью уравнения (70) выразим давление p и подставим его в выражения для σ_2^0 , σ_3^0 . В результате получим

$$\sigma_k^0 = G (\lambda_k - J^2 \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} \lambda_k^{-1}) \quad \text{при} \quad k = 2, 3 \quad (76)$$

Отсюда и из уравнений (67) находим продольное удлинение образца и его упругую реакцию:

$$\lambda_2^4(t) = \langle J^2(x_1, t) \rangle \lambda_3^{-2}, \quad (77)$$

$$P(t) = G (\lambda_3 - \lambda_3^{-2} \langle J^2(x_1, t) \rangle)^{1/2}$$

С учетом соотношения (74) второе граничное условие (66) приводит к уравнению

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi \phi_2^2 = 0 \quad \text{при} \quad x_1 = h, \quad (78)$$

которое (в неявном виде) определяет текущую локальную степень набухания материала на его границе с растворителем.

Из выражения (74) вычислим производную

$$\partial \Pi_1 / \partial J = RTV_1^{-1} J^{-1} \phi_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \phi_1 J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \phi_2^2 (1 - 2\chi \phi)] \quad (79)$$

Подставив ее в формулу (72), найдем коэффициент диффузии растворителя

$$D = RTK_1 J^{-2} \lambda_2^2 \lambda_3^2 [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \phi_1 J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + \phi_2^2 (1 - 2\chi \phi)] \quad (80)$$

Сюда входит поперечная компонента тензора проницаемости K_1 , которая, согласно общему выражению (46) и соотношениям (57), (59), является функцией вида

$$K_1 = k_0 + k_1 \hat{\lambda}_1^2 + k_2 \hat{\lambda}_1^4 = k_0 + k_1 J^{4/3} \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} + k_2 J^{8/3} \lambda_2^{-4} \lambda_3^{-4},$$

где величина k_s ($s = 0, 1, 2$) зависит от концентрации растворителя и деформации материала. Теории, позволяющей установить данную зависимость, в настоящее время не существует, поэтому для ее определения необходимо обратиться к эксперименту. Обсуждаемая здесь задача может слу-

жить теоретической основой такого эксперимента.

Из уравнений (71), (73), (77), (78) следует, что равновесная степень набухания деформированного материала $\bar{J} = \lim_{t \rightarrow \infty} J(x_i, t)$ — это не зависящая

от x_1 константа, а равновесное продольное удлинение образца

$$\bar{\lambda}_2^2 = \bar{J} \lambda_3^{-1} \quad (81)$$

Отсюда и из соотношения (78) получаем уравнение для \bar{J} :

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_3^{-1} + \ln \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2 + \chi \bar{\phi}_2^2 = 0, \quad \bar{\phi}_2 = \phi_2^0 / \bar{J}, \quad (82)$$

$$\bar{\phi}_1 = 1 - \phi_2^0 / \bar{J}$$

Из формул (65), (69), (77) находим начальные и предельные значения упругой реакции образца и выражение для релаксационной кривой набухания:

$$\bar{P} = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} \bar{J}), \quad P_0 = G(\lambda_3 - \lambda_3^{-2} J_0) \quad (83)$$

$$R(t) = (\langle J^2(x_i, t) \rangle^{1/2} - J_0) / (\bar{J} - J_0) \quad (84)$$

Система уравнений и краевых условий (65), (71), (73), (77), (78), (80) описывает процесс набухания сетчатых полимеров в условиях одноосного растяжения в рамках модели Флори–Ренера. Ее решение сводится к поиску неизвестных функций $J(x_i, t)$ и $\lambda_2(t)$, зная которые и используя соотношения (69), (76) и (81)–(84), можно полностью описать диффузионную кинетику поглощения растворителя материалом и эволюцию его напряженно-деформированного состояния. Однако из-за нелинейности задачи построить ее точное аналитическое решение не представляется возможным. Тем не менее, достаточно полную картину кинетики набухания можно составить, прибегнув к асимптотическим методам. Такой подход оказался весьма эффективным при изучении кинетики свободного набухания сетчатых полимеров [10, 12]. Он основан на анализе асимптотических свойств решения на различных стадиях (начальной и конечной) процесса и рассмотрении предельных случаев больших и малых деформаций, сопровождающих процесс набухания материала.

Сформулируем систему уравнений, описывающих процесс поглощения растворителя сильно набухающими полимерами. Для этого воспользуемся асимптотическим соотношением (52), из которого находим

$$\Pi_1 = RTV_1^{-1} [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} - b(\phi_2^0)^\alpha J^{-\alpha}] \quad (85)$$

Приравняв это выражение нулю, получаем условие на границе материала с растворителем

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} J \lambda_2^{-2} \lambda_3^{-2} - b(\phi_2^0)^\alpha J^{-\alpha} = 0, \quad \text{при } x_1 = h,$$

а с учетом формулы (81) — уравнение

$$Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \lambda_3^{-1} - b(\phi_2^0)^\alpha \bar{J}^{-\alpha} = 0,$$

описывающее равновесную степень набухания одноосно деформированного образца. Отсюда, с учетом первой формулы (77), имеем

$$J^{\alpha+1}(h, t) = \bar{J}^\alpha \lambda_3 \lambda_2^2(t) = \bar{J}^\alpha \langle J^2(x_i, t) \rangle^{1/2} \quad (86)$$

Введем безразмерную концентрацию растворителя

$$u = (J - J_0) / (\bar{J} - J_0)$$

и выразим через нее объемную степень набухания материала:

$$J = \bar{J}[(1 - \eta)u + \eta], \quad \eta = J_0 / \bar{J}$$

Тогда уравнение диффузии (71) и начально-краевые условия (65), (73), (86) примут вид

$$u_t = (Du_{x_i})_{x_i}, \quad u = u(x_i, t), \quad t > 0, \quad 0 < x_i < h \quad (87)$$

$$u(x_i, 0) = 0, \quad u_{x_i}(0, t) = 0 \quad (88)$$

$$(1 - \eta)u(h, t) + \eta = \langle [(1 - \eta)u(x_i, t) + \eta]^2 \rangle^d, \quad (89)$$

$$d = (2\alpha + 2)^{-1}$$

Рассмотрим набухание образца на завершающей стадии процесса, когда его текущее состояние близко к равновесному и его можно описать в приближении малых деформаций материала, которые определим следующим образом:

$$J(x_i, t) = \bar{J}(1 + \theta(x_i, t)) \quad \lambda_2(t) = \bar{\lambda}_2(1 + \varepsilon(t)),$$

где θ , ε — объемная и продольная (вдоль оси x_2) деформации, “отсчитываемые” от конечного равновесного состояния материала. Полагая их малыми, линеаризуем исходную систему уравнений (65), (71), (73), (80), (86), а также соотношения (69) и (84) в окрестности $J = \bar{J}$ и $\lambda_2 = \bar{\lambda}_2$. В результате получим

$$\theta_t = (\bar{D}\theta_{x_i})_{x_i}, \quad \theta = \theta(x_i, t), \quad t > t_0, \quad 0 < x_i < h \quad (90)$$

$$\theta(x_i, t_0) = \theta_0(x_i), \quad \theta_{x_i}(0, t) = 0 \quad (91)$$

$$\theta(h, t) = \gamma \langle \theta(x_i, t) \rangle \quad (92)$$

$$\theta(h, t) = 2\gamma\varepsilon(t), \quad \varepsilon(t) = \langle \theta(x_i, t) \rangle / 2 \quad (93)$$

$$\gamma = \frac{Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \bar{\phi}_1 \lambda_3^{-1}}{Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \bar{\phi}_1 \lambda_3^{-1} + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)} \quad (94)$$

$$\bar{D} = RT\bar{K}_1 \bar{J}^{-1} \lambda_3 [Z^{-1}(\phi_2^0)^{1/3} \bar{\phi}_1 \lambda_3^{-1} + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)] \quad (95)$$

$$g(t) = 1 + (1 - J_0 / \bar{J})^{-1} \langle \theta(x_i, t) \rangle, \quad (96)$$

$$R(t) = g(t), \quad (\text{при } t \rightarrow \infty)$$

Здесь t_0 — момент времени, начиная с которого величины θ и ε являются малыми; функция $\theta_0(x_i)$ описывает распределение растворителя, возникшее в образце в момент $t = t_0$ в ходе предшествующего диффузионного процесса; \bar{D} — значение коэффициента диффузии растворителя в равновес-

но набухшем образце, подвергнутом одноосному растяжению. Константа γ , согласно первому равенству (93), характеризует изменение равновесной концентрации растворителя в одноосно деформированном набухшем до равновесия материале при его малом деформировании вдоль оси x_2 . Для сильно набухающих материалов (при $\bar{\phi}_2 \ll 1$) справедливы асимптотические формулы

$$\gamma = \frac{1}{3} - \frac{1}{27} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-1} \bar{\phi}_2 + O \left[\left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-2} \bar{\phi}_2^2 \right] \quad \text{при } \chi < 1/2$$

$$\gamma = \frac{1}{4} - \frac{3}{64} \bar{\phi}_2 + O(\bar{\phi}_2^2) \quad \text{при } \chi = 1/2$$

Они вытекают из соотношений (82) и (94).

Задачи (87)–(89) и (90)–(92) полностью аналогичны соответствующим задачам, полученным при описании свободного набухания плоского слоя [10, 12]. Они различаются только величиной входящих в них констант. В частности, в случае свободного набухания плоского слоя

$$d = 2(3\alpha + 3)^{-1} \quad (97)$$

$$\gamma = \frac{4}{3} \frac{Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} \bar{\phi}_1}{Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)} \quad (98)$$

$$\bar{D} = RT \bar{K}_1 (\bar{\phi}_2 / \bar{\phi}_2^0)^{2/3} [Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2^2 (1 - 2\chi \bar{\phi}_1)],$$

где $\bar{\phi}_2$ – объемная доля полимера в набухшем до равновесия ненагруженном материале, определяемая из уравнения

$$Z^{-1} \bar{\phi}_2^{1/3} + \ln \bar{\phi}_1 + \bar{\phi}_2 + \chi \bar{\phi}_2^2 = 0 \quad (99)$$

В этом можно убедиться с помощью тех же рассуждений, которые были использованы при выводе уравнений (88)–(90) и (91)–(93), заменив соотношения (67) и (77) на равенства

$$\langle \sigma_2^0 \rangle = \langle \sigma_3^0 \rangle = 0, \quad \lambda_2(t) = \lambda_3(t) = \langle J^2(x_i, t) \rangle^{1/6} \quad (100)$$

В частности отметим, что в случае свободного набухания поведение величины γ при $\bar{\phi}_2 \ll 1$ описывается асимптотическими формулами

$$\gamma = \frac{4}{9} - \frac{4}{81} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-1} \bar{\phi}_2 + O \left[\left(\frac{1}{2} - \chi \right)^{-2} \bar{\phi}_2^2 \right], \quad \chi < 1/2$$

$$\gamma = \frac{1}{3} - \frac{1}{16} \bar{\phi}_2 + O(\bar{\phi}_2^2), \quad \chi = 1/2$$

Установленная аналогия не случайна: в ее основе лежит схожесть физических явлений, возникающих при свободном набухании плоского слоя и в условиях одноосного растяжения. Согласно уравнениям (77) и (78), из-за поглощения растворителя образец деформируется в продольном направлении (вдоль оси x_2), что приводит к смещению локального термодинамического равновесия на границе материала с растворителем и вызывает рост граничной концентрации растворителя в образце. Этот нестационарный граничный режим влияет на характер процесса поглощения раство-

рителя материалом и является основной причиной так называемых аномалий кинетики набухания. Аналогичная картина наблюдается при свободном набухании плоского слоя. Отличие заключается в том, что (согласно равенствам (100)) образец в данном случае внешнему механическому нагружению не подвергается и испытывает одинаковые деформации по всем продольным направлениям.

Данная аналогия позволяет воспользоваться решениями, полученными в работах [10, 12] при описании свободного набухания плоского слоя. В частности, при $\eta \ll 1$, $D = \text{const}$ и достаточно малых временах задача (87)–(89) имеет приближенное автомодельное решение

$$u(x, \tau) = \tau^m f(\xi), \quad \xi = x/\tau^{1/2}, \quad m = (2d - 4)^{-1},$$

где $\tau = Dh^{-2}t$, $x = 1 - x_1/h$ – безразмерные время и координата (начало координат здесь совмещено с границей между материалом и растворителем). Функция $f(\xi)$ является решением краевой задачи

$$f'' + \xi f' / 2 - mf = 0, \quad f(0) = 1, \\ f(+\infty) = 0, \quad 0 < \xi < +\infty,$$

а кинетическая кривая набухания имеет вид

$$g(\tau) = M\tau^q, \quad q = m + 1/2 = (1 - d)/(2 - 4d),$$

$$M = \int_0^{\infty} f(\xi) d\xi$$

С учетом второго равенства (89) $q = 1/2 + \alpha^{-1}/4$.

Задача (90)–(92) имеет решение вида [12]

$$\theta(x_i, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-v_n^2 \bar{D} h^{-2} t) \cos(v_n x_i h^{-1}), \quad (101)$$

где v_n – положительные корни уравнения

$$v_n = \gamma \text{tg} v_n \quad (102)$$

Коэффициенты A_n зависят от распределения растворителя в образце в момент времени $t = t_0$, для определения которого необходимо решить нелинейную задачу (71), (73), (77), (78), (80). Тем не менее, выражение (101) позволяет установить асимптотическую формулу, описывающую поведение кинетической и релаксационной кривых набухания при $t \rightarrow \infty$. Подставив его в соотношение (96), находим

$$R(t) \approx g(t) \approx 1 - C \exp(-v_1^2 \bar{D} h^{-2} t), \quad (103)$$

где v_1 – первый корень уравнения (102), C – константа.

Выражение (103) можно использовать для экспериментального изучения деформационной зависимости коэффициента проницаемости сетчатых полимеров. Идея такого эксперимента состоит в следующем. Образец сетчатого полимера подвергается фиксированному растяжению и по-

мещается в растворитель. В процессе набухания определяется изменение его упругой реакции. По полученным экспериментальным данным строится релаксационная кривая (69), по конечному участку которой с помощью формулы (103) определяется коэффициент диффузии растворителя \bar{D} . Коэффициент проницаемости \bar{K}_1 находится из уравнения (95). Параметры χ и V_2 , входящие в выражения (94) и (95), определяются из независимых экспериментов стандартным методом, например, по результатам измерения равновесного (свободного) набухания материала и его модуля сдвига. Равновесное значение $\bar{\phi}_2$ можно найти путем взвешивания образца после завершения процесса и достижения материалом термодинамического равновесия с растворителем.

Имея семейство экспериментальных релаксационных кривых набухания при различных степенях растяжения материала, с помощью изложенного метода можно определить значения коэффициента проницаемости \bar{K}_1 для различных λ_3 . Полученные данные могут быть использованы для восстановления деформационной зависимости коэффициента проницаемости сетчатых эластомеров и полимерных гелей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что систему уравнений и граничных условий, описывающую механо-диффузионные процессы переноса растворителя в полимерной сетке в приближении несжимаемой смеси, можно сформулировать в терминах осмотического тензора напряжений, который в отличие от химического потенциала является хорошо определенной функцией состояния системы полимер–растворитель. Он естественным образом возникает в теории в результате исключения из химического потенциала растворителя гидростатического давления с помощью уравнения механического равновесия и имеет такую же структуру, как и тензор механических напряжений. В случае несжимаемой смеси осмотический тензор напряжений полностью выполняет функции химического потенциала. Его дивергенция является движущей силой диффузии и естественной мерой отклонения состояния несжимаемой смеси от термодинамического равновесия (в изотермических условиях).

Теория, сформулированная в терминах осмотического тензора напряжений, оказывается более эффективной в приложениях. Это показано на примере задачи о набухании плоского образца эластомера в условиях одноосного растяжения. Получены уравнения и их приближенные (асимптотические) решения, описывающие кинетику набухания и эволюцию напряженно-де-

формированного состояния образца для предельных случаев, когда поглощение растворителя сопровождается большими и малыми деформациями материала. Установлено, что они полностью аналогичны соответствующим уравнениям и решениям, характеризующим процесс свободного набухания плоского слоя, и отличаются только значениями входящих в них констант.

Данная аналогия объясняется схожестью физических процессов, наблюдаемых при свободном набухании плоского слоя и в условиях одноосного растяжения: в обоих случаях из-за поглощения растворителя материал деформируется в продольном направлении, что приводит к смещению локального термодинамического равновесия на границе материала с растворителем и вызывает рост граничной концентрации растворителя в образце. Этот нестационарный граничный режим влияет на характер диффузионной кинетики поглощения растворителя материалом и описывается сходными по структуре уравнениями.

Получено асимптотически точное решение, описывающее зависимость от времени упругой реакции образца и количества поглощаемой жидкости на конечной стадии набухания. Предложен метод определения коэффициента диффузии растворителя и коэффициента проницаемости сетчатых полимеров по экспериментальным релаксационным кривым, характеризующим изменение во времени упругой реакции набухающего образца в условиях одноосного растяжения. Данный метод может быть использован для экспериментального изучения деформационной зависимости транспортных свойств сетчатых полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Galaev I.Y., Mattiasson B.* // Trends in Biotechnology. 1999. V. 17. № 8. P. 335.
2. *Kim J.J., Park K.* // Bioseparation. 1999. V. 7. № 4–5. P. 177.
3. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
4. *Treloar L.R.G.* The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1975.
5. *Tanaka T., Fillmore D.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1214.
6. *Peters A., Candau S.J.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2278.
7. *Li Y., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 2. P. 1365.
8. *Rossi G., Mazich K.A.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. № 2. P. 1182.
9. *Денисюк Е.Я., Терешатов В.В.* // Прикл. механика и техн. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.

10. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71.
11. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2130.
12. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 7. С. 1160.
13. Денисюк Е.Я., Волкова Е.Р. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 896.
14. Денисюк Е.Я. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1255.
15. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
16. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
17. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 512.
18. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

УДК 541.64:537.3

НЕРАВНОВЕСНЫЙ ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В МОДЕЛИ МНОГОКРАТНОГО ЗАХВАТА С ГАУССОВЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЛОВУШЕК ПО ЭНЕРГИИ¹

© 2010 г. А. П. Тютнев*, Р. Ш. Ихсанов**, В. Р. Никитенко***,
В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев*

*Московский государственный институт электроники и математики
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт приборов”
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

***Московский инженерно-физический институт (государственный университет)
115409 Москва, Каширское шоссе, 31

Поступила в редакцию 29.04.2009 г.

Принята в печать 07.09.2009 г.

Разработана программа численного решения уравнений модели многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии применительно к постановке времяпролетного эксперимента. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными. Расчеты проведены не только для обычного начального условия, отвечающего случаю очень тонкого слоя генерации, но и для изменяемой толщины слоя генерации.

Для описания электронного транспорта в неупорядоченных материалах, включая молекулярно допированные полимеры, используют теоретические модели прыжкового транспорта с тем или иным распределением прыжковых центров по энергии (чаще всего гауссовым или экспоненциальным), при проведении численных расчетов применяют метод Монте-Карло. Классическим примером теории такого рода является модель гауссова беспорядка, предложенная Бэсслером в 1981 г. и ставшая стандартным инструментом для интерпретации времяпролетных экспериментов в молекулярно допированных полимерах [1–3].

Ограничения метода Монте-Карло по точности получаемых результатов общеизвестны. Кроме того, для обработки результатов моделирования необходимо использование эмпирических формул, для получения которых крайне необходимы предварительные аналитические результаты. Их вывод связан с использованием квазистационарной модели, основанной на концепции транспортного уровня [4], с гауссовым распределением ловушек по энергии. В широком временном интервале (за исключением очень коротких субнаносекундных времен) расчеты по этим двум моде-

лям в отношении временной зависимости времяпролетного тока дают сходные результаты.

Теоретическое описание времяпролетных эффектов в рамках модели многократного захвата представляет собой начально-краевую задачу. Для ее приближенного решения Руденко и Архиповым была разработана универсальная теоретическая концепция [5–8], в основе которой лежит понятие зависящей от времени демаркационной энергии $E_d(t)$, такой, что для ловушек с энергией меньше этой величины их заселенность равновесна, а для энергии, превышающей ее, заселенность определяется захватом при отсутствии термического освобождения.

Применение данного подхода позволило получить достаточно простые формулы для определения времени пролета, очень удобные при обработке экспериментальных кривых. Однако их точность заметно снижалась по мере приближения транспорта носителей заряда к квазистационарному состоянию. Результаты более точного подхода, учитывающего так называемую полевую диффузию [9], также требуют численных расчетов для определения погрешности и уточнения границ применимости.

В настоящей работе выполнено численное решение системы уравнений модели многократного захвата с гауссовым распределением ловушек по энергии применительно к постановке идеализированного времяпролетного эксперимента.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00323).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Система уравнений модели многократного захвата в случае малого сигнала может быть записана следующим образом [6, 7]:

$$\begin{cases} \partial \rho(x, E, t) / \partial t = N_0(x, t) M(E) / (M_0 \tau_0) - v(E) \rho(x, E, t) \\ N(x, t) = N_0(x, t) + \int_0^{+\infty} \rho(x, E, t) dE \\ \partial N(x, t) / \partial t + \mu_0 F_0 \partial N_0(x, t) / \partial x = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Здесь x – пространственная координата, отсчитываемая по направлению вглубь образца ($x \geq 0$); t – время; $N(x, t)$ – полная концентрация основных носителей заряда (в дальнейшем электронов); $N_0(x, t)$ – концентрация электронов в проводящих состояниях (“зоне проводимости” [4]) с микроскопической подвижностью μ_0 ; $\rho(x, E, t)$ – энергетическое распределение плотности захваченных электронов ($E > 0$ и отсчитывается вниз от дна зоны переноса [4]); τ_0 – время жизни квазисвободных электронов в зоне проводимости до их захвата на ловушки; $v(E) = v_0 \exp(-E/kT)$ – частота термического освобождения носителей заряда из ловушек с глубиной E , где v_0 – частотный фактор, T – температура, k – постоянная Больцмана; F_0 – однородное и постоянное электрическое поле. Гауссово распределение ловушек по энергии записано в виде

$$M(E) = \sqrt{2/\pi} (M_0/\sigma) \exp(-E^2/2\sigma^2) \quad (2)$$

(σ – параметр энергетического беспорядка).

Во время пролетного эксперимента переходный ток измеряется в слое полимера толщиной L и рассчитывается по формуле [7]

$$j(t) = (e\mu_0 F_0 / L) \int_0^L dx N_0(x, t), \quad (3)$$

где e – элементарный заряд. При этом диффузионная компонента тока проводимости не учитывается, как и в последнем из уравнений (1), поскольку электрическое поле достаточно велико.

Наиболее важны следующие начальные условия двух типов:

$$N(x, 0) = N_0(x, 0) = \sigma_0 \delta(x) \quad (4)$$

$$N(x, 0) = N_0(x, 0) = \sigma_0 / L \quad (5)$$

Здесь σ_0 – полная поверхностная плотность генерированных электронов (m^{-2}). Первое из условий соответствует приэлектродной генерации носителей заряда, а второе – однородной.

Наибольший интерес представляют численные расчеты как переходного тока, так и пространственно-временной эволюции дрейфующего пакета электронов, и последующее сравнение

полученных результатов с опубликованными данными.

Программа численного решения системы (1) разработана аналогично программам для расчета радиационной и геминальной электропроводности в наших работах [10, 11]. Задача расчета переходного тока ставилась как задача Коши для системы интегро-дифференциальных уравнений движения пакета носителей заряда в присутствии процессов захвата–выброса носителей, как и в работах [5–8]. Дискретизация интеграла $\int dE \partial \rho / \partial t$, аналогичная описанной в нашей работе [11], сводит систему интегро-дифференциальных уравнений (1) к системе дифференциальных уравнений в частных производных, для которой решалась задача Коши.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Для проведения численных расчетов выбраны следующие значения параметров модели, типичные для молекулярно допированных полимеров:

$\tau_0 = 2.2 \times 10^{-9}$ с, $v_0 = \tau_0^{-1} = 4.54 \times 10^8$ с⁻¹, $\mu_0 = 6.54 \times 10^{-8}$ м²/В с (использовано значение, в 10 раз большее, чем в книге [12]) и $\sigma = 0.1$ эВ. Квазистационарное значение подвижности $\tilde{\mu} = 1.3 \times 10^{-11}$ м²/В с [7], так что время пролета в образце толщиной 20 мкм в поле 2×10^7 В/м составит около 0.075 с в хорошем согласии с экспериментальными данными для допированного ПК [12]. Поверхностная плотность генерированного заряда $\sigma_0 = 10^{12}$ м⁻², $T = 290$ К, напряженность поля F_0 и толщину образца варьировали.

Прежде всего следует обсудить временной ход эффективной подвижности электронов на начальном этапе. В этой области времен выход электронов на тянущий электрод практически отсутствует, и задача расчета переходного тока существенно упрощается. Как видно на рис. 1, переходный ток, который пропорционален эффективной подвижности, монотонно спадает к своему квазистационарному значению. Анализ рисунка показывает, что кривая спада не может быть описана простым степенным выражением и определение характерного времени выхода тока на стационарное значение представляет определенные сложности. За это время нами принято время $t_{0.05}$, при котором параметр кривой $\beta = -d \lg j / d \lg t$ оказывается равным 0.05. Определенное таким образом время сильно зависит от температуры, но не от электрического поля. При $t \geq t_{0.05}$ спад тока будет происходить медленнее, чем $t^{-0.05}$. Наклон кривой β по абсолютной величине постоянно снижается и стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$. Поэтому, если время пролета достаточно велико, кривая в области вре-

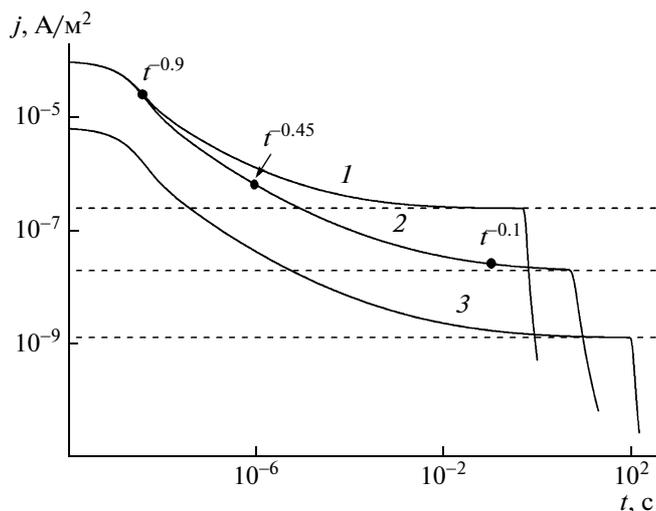


Рис. 1. Расчетные кривые переходного тока образца толщиной 20 (1, 2) и 300 мкм (3). Электрическое поле 2×10^5 В/м, температура 353 (1) и 290 К (2, 3). На кривой 2 для указанных моментов времени приведена локальная асимптотика. Штриховые линии соответствуют квазистационарному режиму транспорта.

мени пролета имеет плато, хорошо выраженное как в логарифмических, так и в линейных координатах (рис. 1 и 2).

Представление кривых в линейных координатах (рис. 2) дает возможность определить время окончания плато t_0 по пересечению касательных к допролетной и послепролетной ветвям кривых, как это показано для кривой 2. Определение времени пролета t_{tr} до сих пор остается предметом дискуссии [13]. Оно определяется или как время t_0 , или время полуспада $t_{1/2}$ сигнала. Именно последнее время отвечает времени прихода “центра тяжести” пакета носителей к тянущему электроду, если форма пакета слабо отличается от гауссовой. Важно найти по кривым 1–3 параметр $W = (t_{1/2} - t_0)/t_{1/2}$, широко используемый для ана-

Значения параметров W , μ_{exp} и D_{exp} , полученные обработкой расчетных кривых

F_0 , В/м	L , мкм	W	$\mu_{exp} \times 10^{11}$, м ² /(В с)	$D_{exp} \times 10^{13}$, м ² /с
1×10^5	40	0.154	1.42	4.29
2×10^5	20	0.194	1.56	7.48
	40	0.175	1.45	11.30
	100	0.140	1.40	17.50

Примечание. Теоретическое значение стационарной подвижности $\tilde{\mu} = 1.306 \times 10^{-11}$ м²/(В с), а стационарного коэффициента диффузии в поле 2×10^5 В/м — 2.38×10^{-10} м²/с [4].

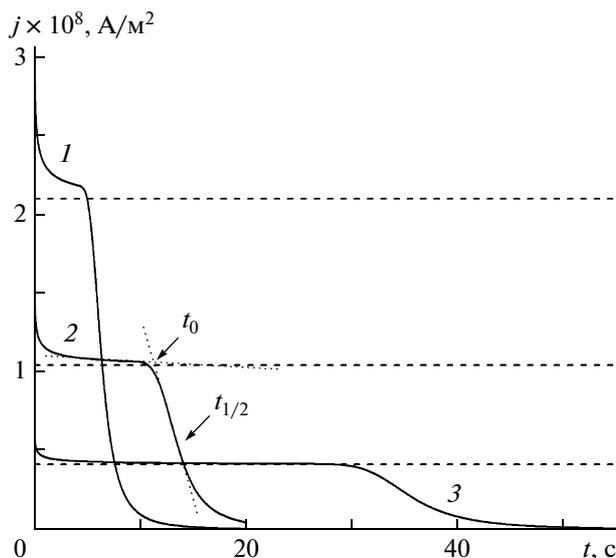


Рис. 2. Расчетные кривые переходного тока для образца толщиной 20 (1), 40 (2) и 100 мкм (3). Электрическое поле 2×10^5 В/м, температура 290 К. Сплошные кривые показывают результаты численного решения уравнений Роуза–Фаулера–Вайсберга. Штриховые горизонтальные прямые соответствуют квазистационарному режиму транспорта.

лиза дисперсии времяпролетной кривой [3]. Именно величина параметра W определяет степень различия времен t_0 и $t_{1/2}$. Используя известное соотношение [2]

$$W = \sqrt{\pi D_{exp} / \tilde{\mu} F_0 L}, \quad (6)$$

где $\tilde{\mu}$ — квазиравновесная подвижность, определяемая через величину тока на “плато”, $j_0 = e \tilde{\mu} F_0 \sigma_0 / L$, по величине W легко найти значение эффективного коэффициента диффузии D_{exp} . Полученные значения этого параметра и D_{exp} приведены в таблице.

Наиболее интересный факт состоит в том, что даже в области практического постоянства подвижности коэффициент диффузии D_{exp} не постоянен, а увеличивается с ростом времени пролета по закону, близкому к степенному. Это следует из данных рис. 3 (кривая 1), на котором представлена зависимость среднеквадратичного отклонения координат дрейфующих носителей от среднего значения (ширины пакета), $\lambda(t) = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$. Кроме того, величина D_{exp} заметно повышается и с увеличением электрического поля (таблица). На рис. 4 приведена форма пакета электронов для нескольких моментов времени. Видно, что если передний фронт пакета хорошо описывается гауссовой кривой, то задний фронт заметно отличается от нее.

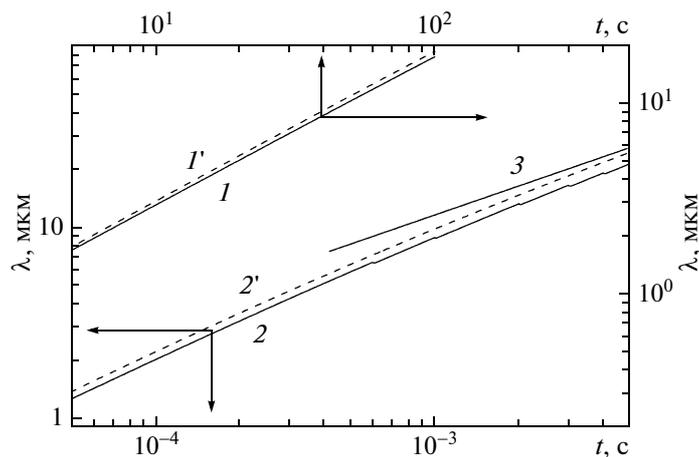


Рис. 3. Временная зависимость среднеквадратичного отклонения λ функции $N(x, t)$. Сплошные (1, 2) и штриховые ($1'$, $2'$) кривые показывают результаты численного решения уравнений Роуза–Фаулера–Вайсберга и вычислений по аналитическим формулам соответственно. Для кривых 1, $1'$ электрическое поле 10^5 В/м, остальные параметры те же, что на рис. 2. Кривые 2, $2'$ вычислены для набора параметров, отвечающих меньшему времени установления квазиравновесного режима. Кривая 3 показывает зависимость λ от времени при постоянном коэффициенте полевой диффузии. Пояснения в тексте.

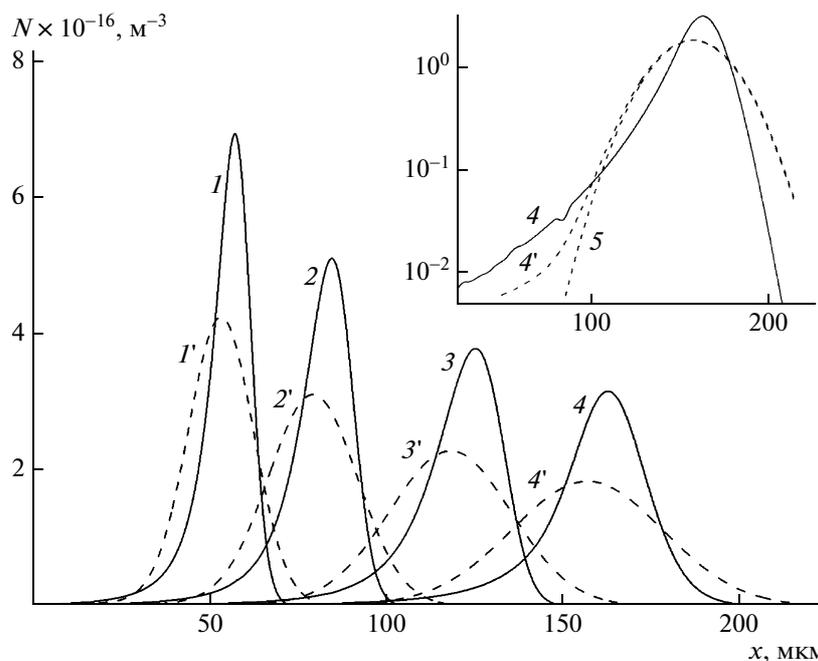


Рис. 4. Пространственные профили полной концентрации электронов для моментов времени 40 (1), 60 (2), 90 (3) и 120 с (4). Сплошные и штриховые кривые имеют тот же смысл, что и кривые на рис. 3. На вставке показаны кривые 4 и $4'$ в полулогарифмических координатах. Кривая 5 – гауссова. Электрическое поле 10^5 В/м. Температура 290 К.

Зависимость эффективного коэффициента диффузии от времени и электрического поля приводит к тому, что вид кривой переходного тока в приведенных координатах $j(t)/j(t_{tr}) = f(t/t_{tr})$ принимает почти универсальный характер, характерный для дисперсионного транспорта (рис. 5). Однако следует иметь в виду, что форма

переходного тока практически соответствует пролету в режиме квазиравновесного транспорта с постоянными кинетическими коэффициентами.

Представляет интерес проанализировать изменение формы кривой переходного тока в области времени пролета при увеличении толщины

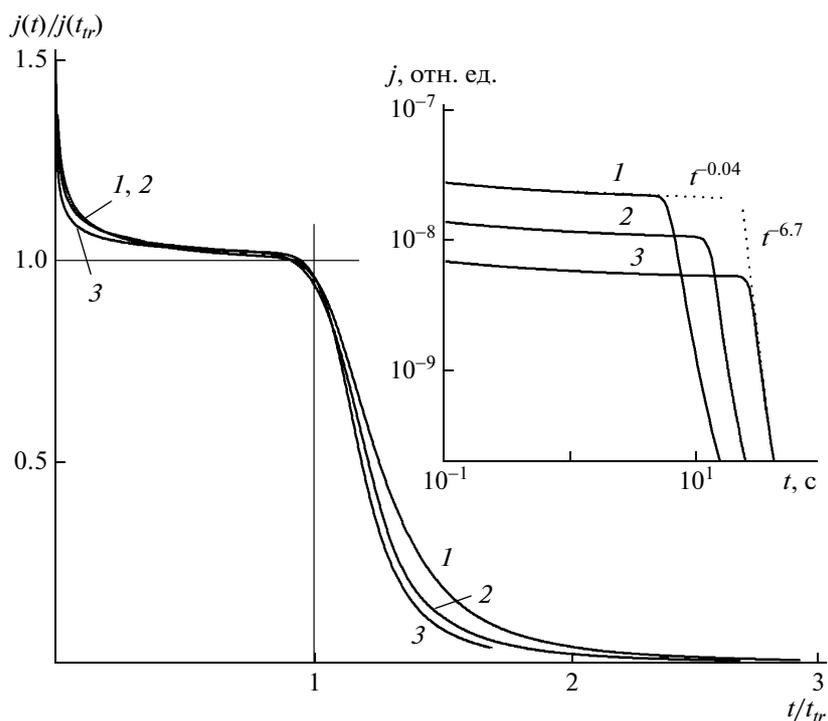


Рис. 5. Кривые рис. 2 в приведенных координатах $j(t)/j(t_{tr}) = f(t/t_{tr})$, на вставке – в логарифмических.

зоны генерации l_g от нулевой до максимальной, равной толщине полимерного слоя, при условии, что в самой зоне мы имеем дело с пространственно однородной генерацией носителей заряда (рис. 6). Видно, что с увеличением толщины зоны генерации длительность плато уменьшается (для $l_g/L = 0.5$ почти в 2 раза), полуширина спадающего хвоста соответственно возрастает, а при $l_g = L$

плато исчезает, при этом хвост принимает форму, близкую к наклонной прямой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тот факт, что гауссов энергетический беспорядок приводит к достаточно быстрому установлению квазиравновесной подвижности носителей заряда, известен давно и послужил веским основанием для выбора именно этого типа энергетического распределения [1]. Такой вывод модели оказался в прекрасном согласии с данными экспериментальных исследований (начиная с 1982 г.) электронного транспорта в молекулярно допированных полимерах. На времяпролетных кривых, как правило, наблюдалось плато, по длительности которого определялась квазистационарная подвижность основных носителей заряда [3].

Интерпретация дисперсии времен пролета, формировавшей anomalно длинный хвост на послепролетной части кривой переходного тока, не так проста. Дело в том, что параметр W , введенный для описания его длительности, оказался гораздо больше значения, следовавшего из соотношения Эйнштейна между подвижностью и равновесным коэффициентом диффузии. Это превышение достигало нескольких порядков величины как согласно эксперименту, так и по результатам расчетов методом Монте-Карло. При этом эмпирический коэффициент диффузии оказался

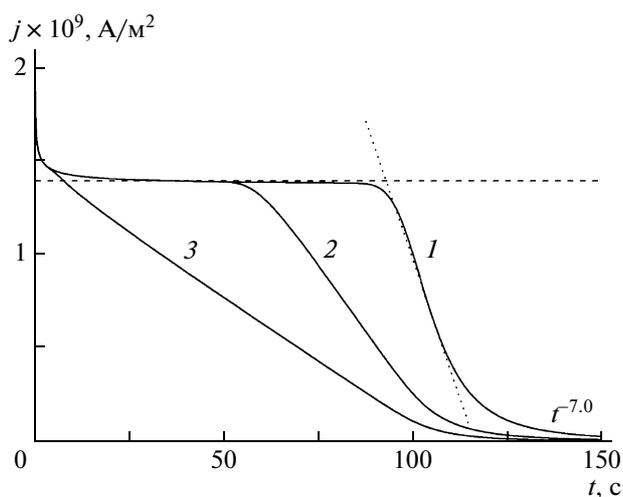


Рис. 6. Времяпролетные кривые в образце полимера толщиной 15 мкм для зоны генерации разной толщины, равной 0 (1), 7.5 (2) и 15 мкм (3). Электрическое поле 10^4 В/м. Температура 290 К.

растущим пропорционально квадрату напряженности электрического поля.

Квадратичная зависимость коэффициента диффузии от напряженности в квазиравновесном режиме транспорта (т.е. уже при постоянном значении как подвижности, так и коэффициента диффузии) была предсказана еще в ранних работах [6, 7]. Было установлено, что в случае достаточно сильного поля мы имеем дело не с тепловой, а с так называемой полевой диффузией, обусловленной статистическим разбросом времен захвата и освобождения носителей заряда. Однако этот результат теории долгое время оставался незамеченным. Следует отметить, что явление полевой диффузии при постоянстве коэффициента диффузии не объясняет универсальности нормированных кривых переходного тока. Как известно, универсальность отклика является характерным признаком дисперсионного транспорта [14, 15]. Однако наличие практически идеального “плато” полностью исключает использование теории дисперсионного транспорта.

Выход из затруднения состоит в том, что в условиях большого энергетического беспорядка $\sigma/kT \gg 1$, а также в достаточно толстых образцах подвижность уже практически постоянна, коэффициент полевой диффузии все еще продолжает расти в течение нескольких декад по закону, близкому к степенному. Этот результат был получен аналитически [4, 16] и подтверждается результатами вычислений в настоящей работе. Согласно указанным работам, зависимость коэффициента полевой диффузии от времени в случае распределения (2) описывается следующим образом ($v_0 t \gg 1$):

$$D_F(t) = v_0(\tau_0\mu_0 F_0)^2 \exp\left(\frac{1}{4\alpha^2}\right) \chi_D(t) / \chi_\mu^3(t), \quad (7)$$

где $\chi_D(t) = \operatorname{erfc}(-1/\alpha) - \operatorname{erfc}[E_d(t) - 1/\alpha]$, $E_d(t) = \alpha \ln(v_0 t)$, $\alpha = kT/\sqrt{2}\sigma$, $\chi_\mu(t) = \operatorname{erfc}(-1/2\alpha) - \operatorname{erfc}[E_d(t) - 1/2\alpha]$, $\operatorname{erfc}(x)$ — дополнительная функция ошибок. Для неравновесной подвижности получено

$$\mu(t) = \mu_0 \tau_0 v_0 \exp\left(-\frac{1}{4\alpha^2}\right) / \chi_\mu(t). \quad (8)$$

В пределе больших времен уравнения (7) и (8) дают для $\sigma/kT \gg 1$ квазиравновесные значения

$$D_{F\infty} = (1/4)v_0(\tau_0\mu_0 F_0)^2 \exp\left(\frac{1}{4\alpha^2}\right), \quad (9)$$

$$t \gg t_D = v_0^{-1} \exp\left(\frac{1}{\alpha^2}\right),$$

$$\mu_\infty = \tilde{\mu} = (1/2)v_0\tau_0\mu_0 \exp\left(-\frac{1}{4\alpha^2}\right), \quad (10)$$

$$t \gg t_\mu = v_0^{-1} \exp\left(\frac{1}{2\alpha^2}\right).$$

Очевидно, что $t_D \gg t_\mu$ при $\alpha \ll 1$.

Результаты аналитических вычислений переходного тока показаны на рис. 2 штриховыми кривыми. Сравнение с результатами численного решения уравнений Роуза—Фаулера—Вайсберга (сплошные кривые) показывает совпадение величин неравновесной подвижности и времени пролета в пределах нескольких процентов. В то же время аналитическое приближение, согласно уравнению (7), завышает величину коэффициента полевой диффузии в 1.5–2 раза. Данный вывод подтверждается и данными рис. 4. Как аналитические, так и расчетные кривые $N(x,t)$ имеют не-гауссов “хвост”, который для расчетных кривых выражен значительно сильнее (вставка к рис. 4). Это обстоятельство существенно уменьшает разницу в дисперсии пакета носителей, которая в соответствии с рис. 3 составляет около 10%.

Штриховые кривые I' , I'' показывают результат аналитических вычислений дисперсии пакета носителей заряда,

$$\lambda_{analyt}(t) = \left[2 \int_0^t D_F(t') dt' \right]^{1/2}, \quad (11)$$

где $D_F(t)$ определяется формулой (7). Для кривых I , I' , построенных для тех же параметров, что и для кривых на рис. 1, 2, 4 и 5, наблюдается рост дисперсии по степенному закону с показателем 0.8, что, согласно уравнению (11), отвечает зависимости $D_F(t) \propto t^{0.6}$.

Чтобы проследить переход полевой диффузии к квазиравновесному режиму, проведены вычисления для следующего набора параметров: $\sigma = 0.0625$ эВ, $v_0 = \tau_0^{-1} = 2 \times 10^9$ с⁻¹, $\mu_0 = 10^{-5}$ м²/В с, $F_0 = 5 \times 10^5$ В/м, как для кривых 2 и 2' на рис. 3. Кривая 3 соответствует закону $\lambda \propto t^{0.5}$ при $D_F = \text{const}$.

Квадратичная зависимость коэффициента полевой диффузии от поля и его рост со временем по степенному закону с показателем, близким к единице, означают, что параметр W при $\sigma/kT \geq 4$ слабо зависит как от электрического поля, так и толщины образца L , так что времяпролетная кривая в этих условиях принимает практически универсальный вид, $j(t)/j(t_r) = f(t/t_r)$.

Казалось бы, что применение модели гауссова беспорядка к молекулярно допированным полимерам не должно вызывать никаких вопросов. Однако, как показано в наших последних исследованиях [12] с применением комплекса времяпролетных методик, основанных на применении электронных пушек вместо традиционных лазеров, данный вопрос должен считаться по-прежнему открытым. Ключевой в этом смысле может считаться времяпролетная методика с изменяемой шириной зоны генерации зарядов, предложенная в самое последнее время [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bässler H.* // Phys. Status Solidi. B. 1981. V. 109. № 1. P. 9.
2. *Bässler H.* // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
3. *Borsenberger P.M., Weiss D.S.* Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
4. *Никитенко В.Р., Тютнев А.П.* // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. № 9. С. 1118.
5. *Arkhipov V.I., Iovu M.S., Rudenko A.I., Shutov S.D.* // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 54. № 1. P. 67.
6. *Arkhipov V.I., Rudenko A.I.* // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. № 2. P. 189.
7. *Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М., Иоу М.С., Шутов С.Д.* Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Кишинев: Штиинца, 1983.
8. *Arkhipov V.I.* // Non-Crystal. Solids. 1993. V. 163. № 1. P. 274.
9. *Никитенко В.Р., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 11. С. 66.
10. *Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2015.
11. *Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д.* // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 4. С. 79.
12. *Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожидаев Е.Д., Костюков Н.С.* Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
13. *Novikov S.V.* // J. Polym. Sci., Polymer Phys. 2003. V. 41. P. 2584.
14. *Pfister G., Scher H.* // Adv. Phys. 1978. V. 27. № 5. P. 747.
15. *Scher H., Montroll E.W.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. № 6. P. 2455.
16. *Nikitenko V.R., von Seggern H., Bässler H.* // J. Phys., Condens. Matter. 2007. V. 19. 136210.
17. *Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A.* // J. Phys., Condens. Matter. 2009. V. 21. 115107.

УДК 541.64:539.25

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2010 г. А. Е. Чалых**, В. К. Герасимов**, А. Д. Алиев**, В. В. Матвеев**,
Н. В. Шевлякова*, М. Г. Дьякова*, В. А. Тверской*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119435 Москва, ул. М. Пироговская, 1

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

Поступила в редакцию 01.06.2009 г.

Принята в печать 07.09.2009 г.

Разработана методика селективного контрастирования фенильных групп ПС с образованием сульфокислотных групп. На примере ПЭ с привитым ПС показано, что применение сканирующей и просвечивающей микроскопии и рентгеновского микроанализа в сочетании с разработанной методикой контрастирования и структурного травления поперечных срезов пленок в плазме высококачественного кислородного разряда позволяет получать информацию о распределении привитого ПС по сечению материала и фазовом состоянии системы. Определены коэффициенты диффузии серной кислоты в привитые полимеры. Рассчитаны времена контрастирования. Показано, что рентгеновский микроанализ позволяет количественно оценивать соотношение сульфокислотных групп и сульфоновых мостиков между фенильными группами.

ВВЕДЕНИЕ

Среди методов исследования фазовой структуры, химического состава и дисперсных характеристик гетерогенных полимерных систем особое место занимает информация, получаемая с помощью аналитической электронной микроскопии. Разработанные к настоящему времени сканирующие и просвечивающие электронные микроскопы позволяют получать информацию о структурно-морфологической организации исследуемых объектов, идентифицировать элементный состав частиц дисперсной фазы различных размеров, в том числе область наноразмеров, определять концентрационные профили в градиентных системах, включая межфазные области, проводить оценку молекулярно-химической структуры образцов.

Успех применения электронной микроскопии во многом определяется эффективностью препарирования образцов. К настоящему времени практически для каждого класса объектов от минералогических до биологических разработаны, разрабатываются и совершенствуются определенные методы препарирования, точно нацеленные на решение конкретных задач.

Как показывает наша многолетняя практика, наибольшие сложности возникают при исследовании градиентных структур, в частности привитых полимеров [1–7]. Для всесторонней характе-

ристики этих систем требуется получить экспериментальную информацию о профиле распределения привитого компонента по сечению материала, о надмолекулярной структуре привитого полимера, о фазовой структуре как внутри слоя привитого полимера, так и в переходной области и т.д.

В настоящей работе обсуждается комплекс методических подходов, позволяющий решать все указанные выше задачи применительно к системе ПЭ с привитым ПС.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Прививочную полимеризацию проводили на постэффекте на пленках ПЭНП толщиной 100–150 мкм в кипящей смеси стирол–метанол, содержащей 3 г/л кристаллогидрата сульфата железа(II). Концентрация мономера 70 об. %. Пленки предварительно облучали на воздухе в источнике γ -излучения ^{60}Co до поглощенной дозы 60 кГр при мощности дозы 0.43 Гр/с. Пленки по окончании прививочной полимеризации отмывали толуолом до постоянной массы. Интегральную степень прививки $\Delta\rho$, которая изменялась в интервале 2–180 мас. %, определяли методом гравиметрии как привес пленки на единицу массы исходной пленки ПЭ.

Стирол очищали от ингибитора 30%-ным водным раствором едкого кали, а затем промывали водой от избытка щелочи до pH 7, сушили над

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

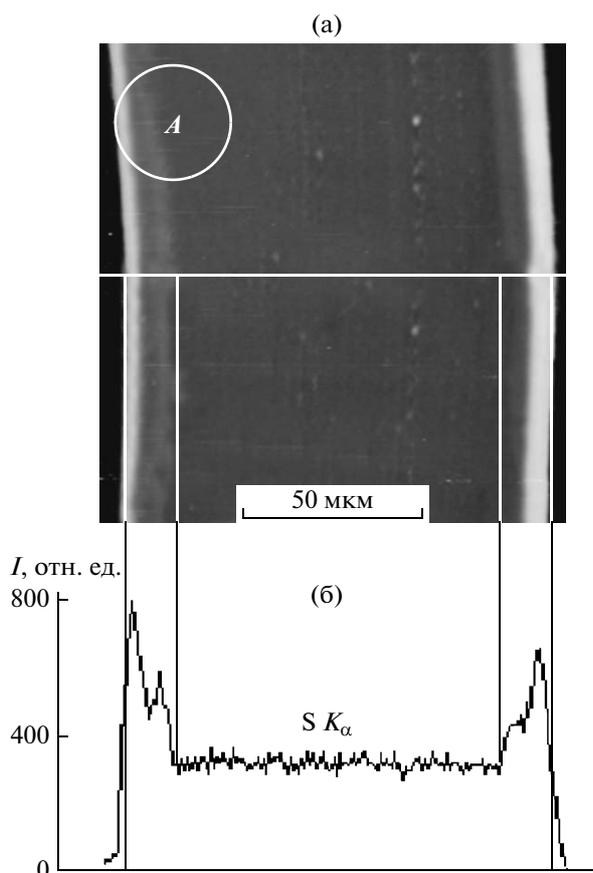


Рис. 1. Микрофотография поперечного среза пленки со степенью прививки ПС 73% во вторичных электронах (а) и профиль распределения характеристического излучения серы по сечению образца (б). А – область получения прицельной реплики.

прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме.

Сульфирование пленок с привитым ПС осуществляли концентрированной (96%) серной кислотой при 98°C. По окончании сульфирования пленки отмывали растворами серной кислоты понижающихся концентраций и затем в течение нескольких суток свежими порциями дистиллированной воды до нейтральной реакции промывных вод и сушили на воздухе.

Исследования проводили методами просвечивающей и сканирующей микроскопии на EM-301 (“Philips”, Голландия) и JSM-U3 (“Jeol”, Япония) с приставкой для энергодисперсионного рентгеновского анализа WinEDS и системой цифрового сканирования DISS (“Getac”, ФРГ). Для выявления надмолекулярной и фазовой организации привитого полимера и ПЭ использовали метод структурного травления в плазме высокочастотного кислородного разряда (параметры высокочастотного разряда – давление кислорода 0.03 мм рт. ст., частота 10 МГц, энергия электро-

нов в зоне травления 4–6 эВ). Предварительными исследованиями было показано, что скорость травления ПЭ в 1.5 раза выше скорости травления ПС, что позволяет идентифицировать по характерному рельефу распределение привитого полимера в матрице ПЭ [8]. Ускоряющее напряжение при рентгеновском микроанализе составляло 15 кВ, при просмотре одноступенчатых угольно-платиновых реплик, приготовленных по стандартной методике, на просвечивающем микроскопе – 60 кВ.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на поперечных срезах и внешней поверхности привитого полимера. Методика приготовления срезов не отличалась от описанной ранее [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение привитого ПС по сечению образца

На рис. 1а представлена микрофотография типичного поперечного среза пленки привитого полимера ПС–ПЭ, полученная во вторичных электронах. Видно, что привитой слой незначительно отличается по контрасту от центральной части. Распределение характеристического рентгеновского излучения K_{α} линии серы показывает (рис. 1б) изменение концентрации ПС при переходе от поверхностных слоев к центру. Однако разница в интенсивности излучения в разных местах профиля недостаточна для корректного количественного анализа. К тому же эта информация не позволяет сделать вывод о возможности проникновения привитых цепей ПС в матрицу ПЭ.

Для усиления контраста в электронно-зондовом микроанализе используют метод селективного контрастирования [9], в основе которого лежат химические реакции низкомолекулярных веществ, содержащих атомы-контрастеры, вступающих в селективное взаимодействие с функциональными группами одного из компонентов исследуемой системы. В данном случае в качестве контрастирующего агента мы использовали серную кислоту.

Известно [10], что концентрированная серная кислота является эффективным сульфорирующим агентом ароматических соединений. Тот факт [11], что в принятых условиях происходит сульфирование лишь фенильных групп ПС с образованием сульфокислотных групп и в незначительном количестве сульфоновых мостиков между фенильными группами, а сульфирования ПЭ практически не наблюдается, открывает нам возможность провести селективное контрастирование цепей ПС. Предварительными исследованиями было показано, что серная кислота проникает внутрь ПЭ и привитого ПС в течение

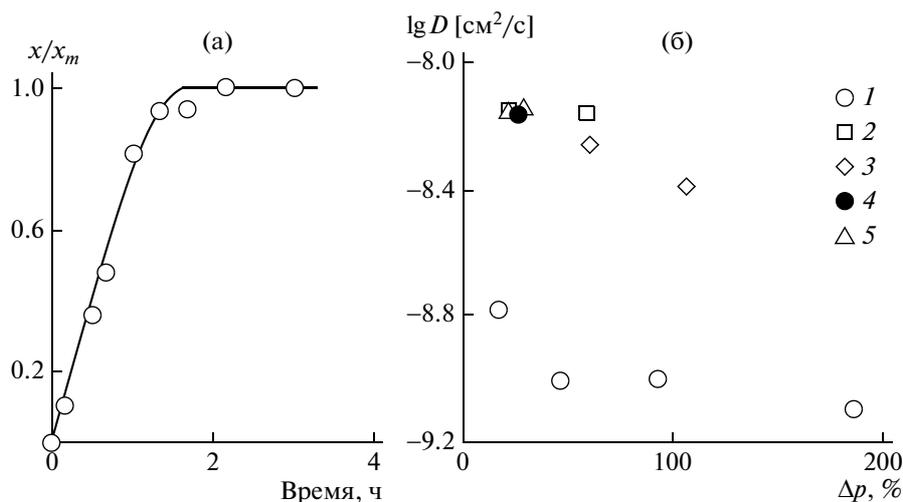


Рис. 2. Кинетика набухания привитого полимера с толщиной исходной пленки 20 мкм и степенью прививки 187% (а), а также зависимость коэффициента диффузии от степени прививки для пленок толщиной 20 (1), 40 (2), 60 (3), 140 (4) и 160 мкм (5) (б).

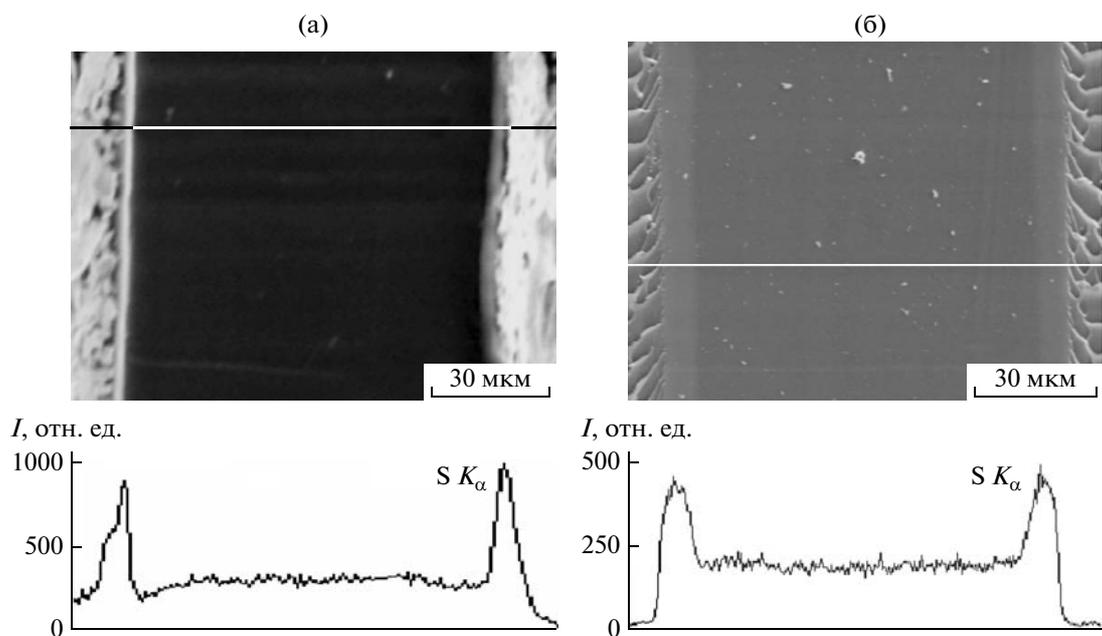


Рис. 3. Микрофотографии поперечных срезов и профили распределения характеристического рентгеновского излучения серы для пленки с $\Delta\rho = 18\%$. Сульфирование через боковую поверхность (а) и с торца (б). Микрофотографии получены методом сканирующей электронной микроскопии.

длительного промежутка времени (рис. 2). Кинетика установления сорбционного равновесия для исследованных систем носит фиковский характер, так что можно оценить значения коэффициентов диффузии серной кислоты. Эксперименты по десорбции кислоты показали, что серная кислота в матрице привитого полимера находится в связанной и свободной форме. Из этого следует, что для проведения количественного анализа распределения привитого ПС по сечению материала

обязательной стадией является отмывка (десорбция) образца после контрастирования от растворенной в нем серной кислоты.

На рис. 3 представлены микрофотографии поперечного среза образца с одной и той же степенью прививки, контрастированного двумя способами. Первый способ (рис. 3а): контрастирование проводили через боковую поверхность привитого полимера (помещая пленку в серную кислоту); время контрастирования соответствовало времени

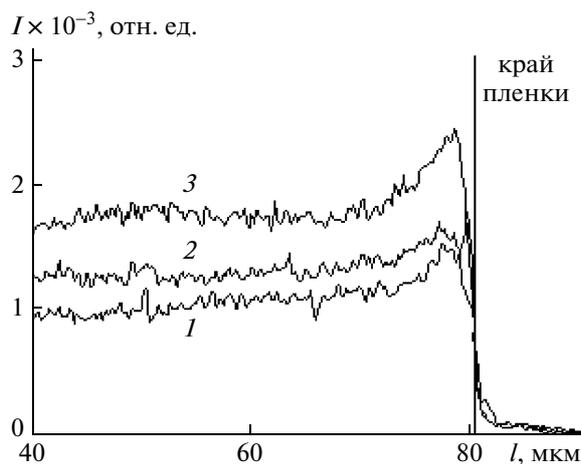


Рис. 4. Фрагменты профилей распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения S для степени прививки $\Delta p = 2.4$ (1), 18 (2) и 73 (3).

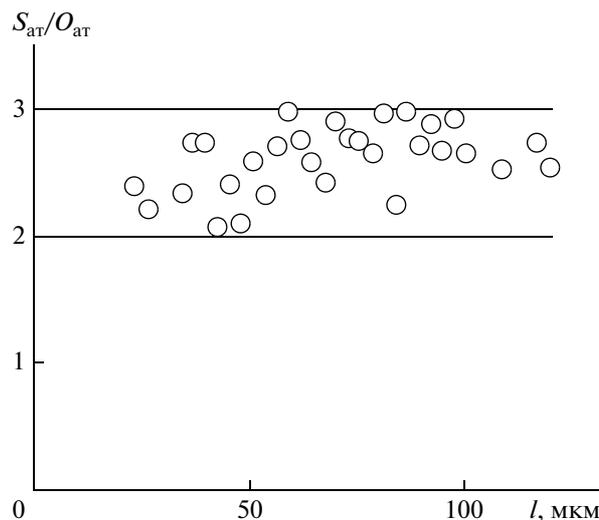


Рис. 5. Зависимость отношения атомных процентов S/O по сечению образца. Степень прививки 18%.

установления сорбционного равновесия по кинетической кривой набухания. Вторым способ (рис. 3б): осуществляли контрастирование (обработку серной кислотой) торцевой поверхности среза; время контрастирования по результатам предварительных измерений не превышало 10–15 мин. Такое различие во временах контрастирования связано с тем, что в первом случае необходимая глубина проникновения соответствует половине толщины пленки (~50 мкм), а во втором – необходимая глубина определялась размером зоны генерации рентгеновского излучения (~2 мкм).

Из этого рисунка следует, что обработка серной кислотой приводит к увеличению контраста изображения во вторичных электронах и открывает возможность получения профиля распределения мономерных звеньев ПС, контрастированных сульфокислотными группами, по сечению материала. Принципиально важно то, что способ контрастирования не искажает ни изображение структуры привитого полимера, ни распределение элементов по сечению материала.

Концентрационные профили распределения ПС по сечению пленки в зависимости от степени прививки показаны на рис. 4. Видно, что поверх-

Содержание элементов в различных частях профиля ($\Delta p = 73\%$ измерения в “точках”)

Элемент	Содержание элементов, ат./мас. %		
	край	центр	край
C	70.4/58.9	76.0/65.8	70.2/57.0
O	22.4/24.9	18.4/21.2	20.0/21.7
S	7.2/16.2	5.6/13.0	9.9/21.4

ностный слой обогащен ПС. Этот эффект сохраняется при всех степенях прививки, но особенно ярко выражен при степени прививки 73%. По мере удаления от поверхности наблюдается диффузионный спад содержания ПС в матрице ПЭ. По мере увеличения степени прививки концентрация привитого полимера в центральной части образца увеличивается.

Количественную информацию о массовых концентрациях контрастированного привитого полимера с достаточно высокой чувствительностью можно получить при проведении измерений по точкам, меняя их положение по сечению образца. При переходе от интенсивности характеристического рентгеновского излучения к атомным, а затем массовым концентрациям использовался метод ZAF-коррекции, принятый в рентгеновском микроанализе [9, 12]. Считаем нужным отметить, что при проведении измерений сканированием по линии эффективное время набора сигнала в каждой точке профиля составляет 1–2 с, в то время как измерение в точках профиля – 20–30 с. Очевидно, что это позволяет существенно увеличить точность измерения концентраций.

В таблице представлена информация о концентрации элементов в различных точках поперечного среза при степени прививки 73%, а на рис. 5 – зависимость отношения атомных концентраций серы и кислорода при степени прививки 18%. Большинство экспериментальных точек укладывается в коридоре, ограниченном прямыми, соответствующими брутто-формулам SO_2 и SO_3 . Это подтверждает образование сульфокислотных групп и сульфоновых мостиков между фенольными радикалами при взаимодействии последних с серной кислотой. Превышение содер-

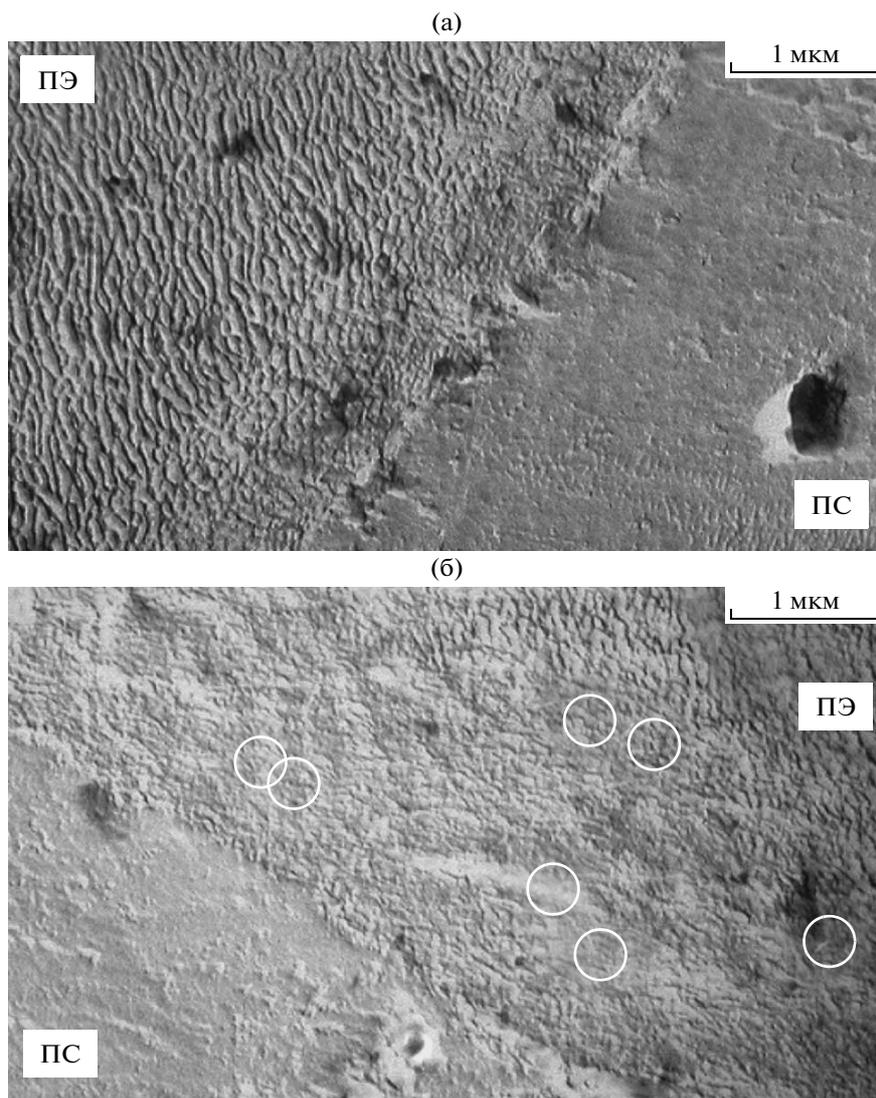


Рис. 6. Морфология зоны прививки ПС на поверхность ПЭ. $\Delta\rho = 2.4$ (а) и 18% (б). Получена методом просвечивающей электронной микроскопии с поперечного среза привитого полимера. На рис. 6б кружками выделены области ПЭ, содержащие нанофазы ПС.

жания серы в отдельных точках связано с влиянием морфологии поверхности в точке измерения на интенсивность характеристического рентгеновского излучения [9, 12].

Полученная информация может быть существенно дополнена анализом морфологии поверхности среза, выполненным методом просвечивающей электронной микроскопии после травления поверхности среза в плазме кислородного разряда.

На рис. 6а показана морфология поверхности в зоне А (рис. 1). Видно, что поверхностный слой состоит преимущественно из аморфной фазы ПС. Внутри этого слоя при малых степенях прививки присутствуют фрагменты упорядоченных ПЭ областей. При больших степенях прививки

таких образований нет. Между привитым слоем ПС и объемом пленки ПЭ существует переходная область, в пределах которой происходит проникновение ПС в виде отдельных фрагментов между ламелями ПЭ, нарушая порядок последних. Толщина этого слоя тем больше, чем выше степень прививки. Особый интерес представляет центральная часть полиолефина, где также наблюдаются нанофазы ПС, распределенные в межламellarном пространстве ПЭ (рис. 6б). Для образцов с большой степенью прививки доля этих образований достаточно велика, что приводит к нарушению порядка во взаимном расположении ламел ПЭ.

Таким образом, из представленных результатов следует, что с помощью методов электронной микроскопии может быть решен комплекс задач

по исследованию как морфологии, так и химической структуры сложных гетерофазных систем, образующихся в ходе радиационно-химической прививочной полимеризации стирола на пленке ПЭ и последующей ее химической модификации, в частности при сульфировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круль Л.П., Поликарпов А.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 5. С. 807.
2. Павлов С.А., Телешов Э.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1365.
3. Кабанов В.Я. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 2. С. 83.
4. Замыслов Р.А., Китаева Н.К., Карпо Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 1. С. 39.
5. Чалых А.Е., Спицын В.И., Кабанов В.Я., Кудрявцев В.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261. № 2. С. 418.
6. Смирнова Н.В., Рубцов А.Е., Матвеев В.В., Габриэлян Г.А., Чалых А.Е., Гольбрайх Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1618.
7. Шевлякова Н.В., Дьякова М.Г., Лузина Н.Н., Семенов В.И., Шифрина Р.Р., Тверской В.А., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 313.
8. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука, 2004.
9. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990.
10. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот (сульфокислотных ионитов). Л.: Наука, 1971.
11. Семенов В.И., Шевлякова Н.В., Шифрина Р.Р., Александрова Л.Б., Тверской В.А., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 590.
12. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. М.: Мир, 1986.

ВТОРАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “НАНОСТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ И НАНОКОМПОЗИТЫ”

10–14 сентября 2009 г. на базе Эльбрусского учебно-научного комплекса Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова состоялась II Международная научно-практическая конференция “Наноструктуры в полимерах и нанокomпозиты”. В оргкомитет, который возглавил заслуженный деятель науки РФ проф. А.К. Микитаев, вошли известные ученые из Кабардино-Балкарии, Москвы, других регионов нашей страны и из-за рубежа. В работе конференции приняли участие около 100 специалистов, представляющих вузы, академические и отраслевые научно-исследовательские институты, а также промышленные предприятия России и стран СНГ. Конференция была поддержана Федеральным агентством по науке и инновациям. Присутствовавший на ее открытии в качестве почетного гостя заместитель руководителя Агентства М.А. Камболов в приветственном слове подчеркнул актуальность и важность выработки стратегии развития научных исследований и практических разработок в области нанотехнологий, а также отметил высокий уровень активности сотрудников КБГУ в работах по приоритетному направлению развития науки, техники и технологий “Индустрия наносистем и материалов”.

На конференции обсуждались достижения и перспективы в области синтеза полимеров и полимерных нанокomпозитов, экспериментального и теоретического изучения их структуры и физико-химических свойств, а также возможности практического применения в качестве конструкционных материалов, в электронных и оптических устройствах.

Научная программа включала 12 пленарных докладов, более 20 устных сообщений, а также стендовую сессию. Конференцию открыл ректор КБГУ проф. Б.С. Карамурзов, который остановился на перспективах развития нанотехнологий в Кабардино-Балкарии, привел примеры уже выполненных разработок.

Обширный вступительный доклад А.К. Микитаева был посвящен 100-летию юбилею его учителя академика Василия Владимировича Коршака. В докладе подчеркнута ключевая роль В.В. Коршака в становлении и развитии науки о полимерах в Кабардино-Балкарской Республике и на юге России в целом, подробно описаны достижения основанной им научной школы, ведущей активную работу в области синтеза и моди-

фикации полимеров, а также воспитания квалифицированных научных кадров. В последние годы А.К. Микитаев и его ученики в КБГУ и ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова уделяют большое внимание созданию новых органо-неорганических полимерных нанокomпозитов и перспективных материалов на их основе.

Современные принципы получения полимерных стекол целевого назначения были рассмотрены в докладе М.С. Аржакова (МГУ им. М.В. Ломоносова). Развитие концепции форматериала – полимер-мономерной системы, претерпевающей физико-химические превращения в процессе синтеза, модификации и переработки, привело к созданию на основе одного мономера – метилметакрилата широкого круга новых материалов с комплексом свойств, ранее считавшимся недостижимым и удовлетворяющим требованиям современной техники с перспективой ее развития на ближайшие 10–15 лет.

Я.В. Кудрявцев (ИНХС РАН) рассказал о результатах компьютерного моделирования наноструктур в сополимерах блочного и статистического строения. Методом Монте-Карло было показано, что даже полностью случайные сополимеры обладают значительным потенциалом к упорядочению за счет локального изменения межцепных контактов. Возможность формирования дальнего порядка ламелярного типа была продемонстрирована методом диссипативной динамики частиц для полидисперсных по длине цепи регулярных мультиблок-сополимеров АВ и впервые для статистических мультиблок-сополимеров АВ с короткими блоками, содержащими в среднем не более четырех звеньев.

Сообщение Л.Н. Никитина (ИНЭОС РАН) касалось проблемы синтеза и модификации полимеров в уникальном растворителе – сверхкритическом диоксиде углерода. Не будучи жидкостью, данный растворитель не конденсируется на поверхностях, что позволяет покрывать их полимерной пленкой нанометровой толщины, имеющей высокую степень однородности и не искажающей исходную морфологию поверхности.

С.В. Котомин (ИНХС РАН) посвятил свой доклад рассказу о практических примерах синтеза полимерных волокон, обладающих армирующими свойствами и используемых для получения термопластичных теплостойких пластиков. Был представлен оригинальный подход, позволяю-

щий управлять морфологией композита при формировании и осаждении волокон из растворов смесей полимеров. В условиях течения смеси полимеров через тонкий капилляр образуются ультратонкие волокна жесткоцепного полимера. При их термообработке выше температуры стеклования, в частности в случае полиамидбензимидазола, происходит переход в ЖК-состояние, сопровождающийся значительным ростом прочности и жесткости микроволокон.

К.В. Почивалов (Институт химии растворов РАН, г. Иваново) проанализировал особенности фазовых диаграмм в системах линейный полимер–растворитель и пришел к выводу, что вне зависимости от характера структурной организации (высокоэластичный или стеклообразный, вязкотекучий или частично кристаллический) полимер в термодинамическом смысле представляет собой единую жидкую фазу, однако подчиняющееся правилу фаз жидкостное равновесие может быть нереализуемо в силу кинетических причин и заменяться осмотическим равновесием.

Доклад А.Т. Джалилова (Химико-технологический институт, г. Ташкент) был посвящен вопросам синтеза водорастворимых полимеров, а также опыту практического применения в сельском хозяйстве Узбекистана гидрогелей на основе этих полимеров для долгосрочного увлажнения почвы.

В сообщении С.А. Хатипова (НИФХИ) представлен анализ механизмов действия γ -излучения на политетрафторэтилен, в результате которого существенно увеличиваются износостойкость и радиационная стойкость при сохранении других уникальных свойств этого полимера. Исследования показывают, что радиационно-химические процессы вызывают появление разветвлений в макромолекулах, а также существенно снижают пористость образцов, что обеспечивает реорганизацию надмолекулярной структуры полимера и улучшение эксплуатационных характеристик композитных материалов на его основе.

С повышенным вниманием был выслушан доклад заместителя главного редактора журнала РАН “Высокомолекулярные соединения” Я.В. Кудрявцева, который рассказал о современном состоянии и перспективах развития журнала, ответил на вопросы аудитории по поводу требований, предъявляемых к содержанию и оформлению рукописей.

Большую группу докладов составили работы молодых ученых. В сообщении А.Ю. Беданоква (НИФХИ) представлены результаты исследований в области синтеза и переработки полиэтилентерефталата и нанокompозитов его основе. О.В. Бояркина (Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск) провела квантово-химические расчеты, позволившие связать стабильность наночастиц золота с их

электронной структурой. Разработке метода получения нового наноструктурированного материала на основе полидифениламина и наночастиц меди был посвящен доклад С.Ж. Озкан (ИНХС РАН). Е.В. Румянцев (Ивановский государственный химико-технологический университет) рассказал о синтезе с помощью золь-гель-метода новых соединений на основе диоксида кремния и металлохелатов дипирролилметенов, перспективных для использования в лазерной технике и молекулярной сенсорике. Интересная проблема связи между структурной упорядоченностью компонентов биологических мембран и антиоксидантными свойствами входящих в их состав полиеновых соединений рассмотрена в докладе Р.М. Халикова (Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы). Доклад С.Ю. Хашировой (КБГУ) был посвящен проблеме синтеза новых гибридных нанокompозитов на основе слоистых алюмосиликатов и гуанидинсодержащих полиэлектролитов. Полученные материалы эффективно сорбируют ионы тяжелых металлов и обладают пролонгированным биоцидным действием, что позволяет применять их для очистки и обеззараживания воды. В сообщении Н.А. Чукова (ЗАО “Макполимер”, г. Москва) были представлены данные о том, что введение многослойных углеродных нановолокон в полипропилен приводит к заметному росту ударной вязкости, предела текучести и модуля упругости материала при содержании нановолокон в пределах 0.25–0.50 мас. %.

На стендовой сессии наибольший интерес вызвали доклады Э.Р. Тураева с соавторами (НИФХИ) “Нанокompозиционные материалы на основе полиолефинов с повышенными тепло- и физико-механическими свойствами”, В.В. Сазонова с соавторами (НИФХИ) “Исследование полимерных нанокompозитов методом инфракрасной спектроскопии”, В.И. Фроловой с соавторами (ВолГТУ) “Исследование влияния наполнителей на структуру и свойства материалов на основе полисульфидных и полиуретановых эластомеров”, В.Н. Шелгаева с соавторами (Московский государственный медико-стоматологический университет) “Нанокompозиты на основе промышленных полимеров”, Ю.И. Мусаева с соавторами (КБГУ) “Получение органоглины электрохимическим способом”. На заключительном заседании ряд молодых ученых — участников конференции был отмечен наградами за содержательные сообщения.

Анкетирование участников показало, что наиболее перспективными направлениями исследований по тематике конференции являются углубление знаний о механизмах образования полимерных нанокompозитов с учетом разработанных на сегодня конкретных представлений о формировании наноструктур, развитие методов матема-

тического моделирования наноструктур с целью выяснения детальных молекулярных механизмов, ответственных за процессы их образования, изучение механизмов и роли ориентации различных структурных фрагментов полимерных тел в ходе получения и переработки полимерных нанокомпозитов. Было отмечено, что для успешной работы по этим направлениям необходимо интенсивное развитие современной приборной базы, проведение фундаментальных исследований наряду с активным поиском задач, требующих практического внедрения полученных результатов, постановка и решение рецептурно-технологических задач в производстве изделий из полимеров и нанокомпозитов на их основе.

Обсуждение на конференции проблем, затрагивающих различные аспекты создания и изучения полимерных нанокомпозитных материалов,

несомненно будет способствовать более тесным контактам между учеными, развивающими фундаментальные исследования, и технологами. Принято решение обратиться в Федеральное агентство по науке и инновациям с предложением о проведении на базе КБГУ конференции по наноструктурам в полимерах и нанокомпозитам не реже одного раза в два года.

Нельзя обойти вниманием теплую, дружескую атмосферу на конференции, искреннее гостеприимство организаторов. Несмотря на дождливую погоду, участникам надолго запомнятся горные виды, открывающиеся прямо из окон базы отдыха КБГУ в п. Эльбрус, подъем по канатной дороге на горы Эльбрус и Чегет, поездка в Долину Нарзанов.

С.Ю. Хаширова, Я.В. Кудрявцев

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2010, том 52, № 4, с. 662–666

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1,4-бис-[2-(N-ВИНИЛ)ПИРРОЛИЛ]БЕНЗОЛА¹

© 2010 г. Б. А. Трофимов*, М. В. Маркова*, Л. В. Морозова*, А. И. Михалева*,
Е. Ю. Шмидт*, Н. В. Зорина*, Sang Heon Hyun**

*Учреждение Российской академии наук
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского
Сибирского отделения РАН
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Samsung Advanced Institute of Technology, Display Device & Material Laboratory
San 14-1, Nongseo-Dong, Giheung-Gu, Yongin, Gyeonggi-Do 446-712, Korea

Поступила в редакцию 08.06.2009 г.

Принята в печать 24.08.2009 г.

Полимеры 1,4-бис-[2-(N-винил)пирролил]бензола со свободными N-винильными группами в боковой цепи получены в присутствии ДАК (2–5 мас. %, 70°C) с выходом до 34% и ММ до 11.5×10^3 . Под действием катионных катализаторов (Me_3SiCl , система LiBF_4 –диметоксиэтан, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) 1,4-бис-[2-(N-винил)пирролил]бензол образует макромолекулы с чередующимися 1,2-пирроленовыми и этилиденowymi звеньями в основной цепи, выход для указанных катализаторов 80, 44 и 33% соответственно. Синтезированные полимеры парамагнитны и обладают люминесцентными свойствами.

Дипирролы с внутримолекулярными лабильными π -системами – принципиально новые мономеры для синтеза полипирролов, важнейшего класса синтетических металлов с повышенной проводимостью и электрохимической устойчивостью [1–4].

В таких мономерах легко передается взаимное влияние функциональных групп, электронное возбуждение и поляризация. Поэтому они представляют интерес для синтеза электропроводящих полимеров и различных полисопряженных систем с высоким спектральным и электрохимическим откликом на изменение внешних условий (рН среды, присутствие определенных ионов и молекул, воздействие электромагнитного излучения и т.п.) [5–7].

Функциональнозамещенные 2,2'-дипирролы, разделенные ароматическими системами, также предложены для использования в вычислитель-

ных и сигнально-обрабатывающих устройствах, работающих в диапазоне оптических частот [8].

Присутствие свободных N-винильных групп в молекулах дипирролов, связанных положениями 2-2' через фениленовую мостиковую группировку, открывает новые возможности дизайна компонентов материалов для высоких технологий (носителей информации, нелинейных оптических устройств, тонкопленочных дисплеев, полевых транзисторов) [9, 10].

Информация о получении подобных компонентов ограничивается синтезом сопряженного полимера при электрополимеризации 1,4-бис-[2-(N-винил)пирролил]бензола (БПБ) [9].

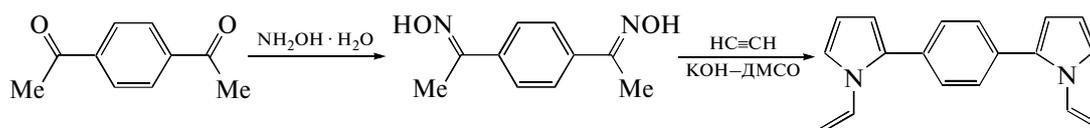
В настоящей работе с целью получения новых полимеров для оптоэлектроники исследована радикальная и катионная полимеризация БПБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

БПБ получали по реакции Трофимова [11, 12] из диоксима 1,4-диацетилбензола и ацетилена в системе КОН–ДМСО (выход 30%) [1, 13, 14]:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-12037-офи-м).

E-mail: morozova@irioch.irk.ru (Морозова Людмила Васильевна).



Мономер очищали перекристаллизацией из гексана ($T_{пл} = 131-132^{\circ}\text{C}$), его чистоту контролировали методом спектроскопии ИК и ЯМР ^1H .

ИК-спектры в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе "Bruker IFS 25" в таблетках с KBr, спектры ЯМР ^1H – на приборе "Bruker DPX 400" (400.13 МГц), растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан.

Спектры ЭПР ПБПБ снимали на радиоспектрометре "ELEXSYS E580 Bruker" в непрерывном режиме при комнатной температуре. Концентрацию парамагнитных центров рассчитывали по известной методике, приведенной в работе [15], с использованием калиброванных стандартов дифенилпикрилгидрида.

Электронные спектры поглощения ПБПБ получали на спектрофотометре "Perkin-Elmer Lambda 35". Спектры флуоресценции измеряли на люминесцентном спектрометре "Perkin-Elmer LS-55".

Дифференциальный термический анализ ПБПБ проводили на дериватографе фирмы MOM (Венгрия). Скорость нагревания на воздухе 5 град/мин , максимальная температура 700°C , чувствительность ДТА $1/5-1/10$.

Бензол очищали по методике [16], диметоксизетан (ДМЭ) – перегонкой над металлическим Na.

ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола ($T_{пл} = 102^{\circ}\text{C}$). Me_3SiCl и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ("Aldrich") фракционировали, используя фракции с $T_{кип} = 57-58$ и 126°C соответственно.

Латентный каталитический комплекс LiBF_4 -ДМЭ [17] получали растворением LiBF_4 (0.241 г) в ДМЭ (3.0 г).

ММ полимеров определяли на гель-хроматографе фирмы "Waters" с тремя последовательно включенными наборами колонок пористостью 1000, 100000, 1000000, с проточным рефрактометрическим детектором при 25°C , элюент ТГФ.

Радикальная полимеризация БПБ (типовой опыт)

Полимеризацию 0.726 г (2.79 ммоль) БПБ в бензоле (0.73 мл) в присутствии ДАК (0.037 г , 5 мас. \%) проводили в запаянных ампулах в атмосфере аргона (70°C , 120 ч). Полимер выделяли переосаждением из бензола в смесь гексан-диэтиловый эфир ($1:1$) с последующим отмыванием от следов мономера кипящим гексаном (аппарат Сокслета). Получили 0.247 г полимера (выход

34%) – неплавкий бежевый порошок, растворимый в бензоле, хлороформе, ТГФ, не растворимый в гексане, диэтиловом эфире, этаноле. $M_w = 11.5 \times 10^3$, $M_n = 2.8 \times 10^3$, M_w/M_n 4.18.

Полимер теряет растворимость при хранении.

Найдено, %:	C 83.00;	H 6.34;	N 10.39.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$			
вычислено, %:	C 83.04;	H 6.20;	N 10.76.

Результаты радикальной полимеризации приведены в табл. 1.

Катионная полимеризация БПБ (типовой опыт)

К раствору БПБ (0.3 г , 1.152 ммоль) в бензоле (0.68 мл) в токе аргона добавляли 0.606 г 1% -ного бензольного раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и перемешивали 24 ч при 20°C . Катализатор нейтрализовали газообразным NH_3 . Нерастворимые полимеры отделяли фильтрованием, трижды промывали бензолом и сушили. Получили 0.072 г (24%) не растворимого в органических растворителях порошкообразного коричневого полимера.

Найдено, %:	C 82.90;	H 6.43;	N 10.17.
Для $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$			
вычислено, %:	C 83.04;	H 6.20;	N 10.76.

Растворимые в бензоле полимеры выделяли осаждением в смесь гексан-диэтиловый эфир ($1:1$), отмывали от следов мономера кипящим гексаном (аппарат Сокслета) и сушили в вакууме

Таблица 1. Радикальная полимеризация БПБ (5% ДАК, 70°C , бензол)

Массовое соотношение БПБ : бензол	Время, ч	Выход ПБПБ, %	Соотношение блоков А : Б в макромолекуле
1 : 1.0*	90	14	2 : 1
1 : 1.0	120	34**	3 : 1
1 : 1.5	120	32***	4 : 1
1 : 2.0	120	29	6 : 1
1 : 3.0*	90	9	3 : 1

* 2% ДАК.
 ** $M_w = 11.5 \times 10^3$, $M_n = 2.8 \times 10^3$.
 *** $M_w = 9.5 \times 10^3$, $M_n = 2.4 \times 10^3$.

Таблица 2. Катионная полимеризация БПБ (катализатор 1 мас. %, растворитель бензол)

Массовое соотношение БПБ : бензол	T, °C	Время, ч	Выход полимеров, %	
			общий	растворимой фракции*
BF ₃ · O(C ₂ H ₅) ₂				
1 : 7	20	4	13	10
1 : 7	20	24	17	5
1 : 7	20	60	30	20***
1 : 7	60	24	29	14
1 : 7**	20	24	33	9
1 : 5	20	24	18	4
1 : 3	20	24	20	4
1 : 1	20	24	9	2
Me ₃ SiCl				
1 : 3**	20	60	80	0
1 : 5	20	24	9	4
1 : 5	20	48	14	4
1 : 5	20	60	22	2
LiBF ₄ -ДМЭ				
1 : 5**	30	60	13	7
1 : 2	70	72	35	28****
1 : 1	70	72	44	4

* Полимеры теряют растворимость при хранении.

** Количество катализатора 2 мас. %.

*** $M = 1.7 \times 10^3$ и **** $M = 1.5 \times 10^3$.

до постоянной массы. Получили 0.027 г (9%) полимера, растворимого в бензоле, хлороформе, не растворимого в гексане, диэтиловом эфире. Полимер теряет растворимость при хранении.

Найдено, %: C 82.10; H 6.04; N 10.62.

Для C₁₈H₁₆N₂

вычислено, %: C 83.04; H 6.20; N 10.76.

Полимеризацию под действием Me₃SiCl и латентной каталитической системы LiBF₄-ДМЭ проводили по аналогичной методике.

Результаты катионной полимеризации БПБ приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что N-винилпирролы эффективно полимеризуются в условиях радикальной полимеризации с образованием линейных олигомеров с пиррольными циклами в боковой цепи [14, 18–20].

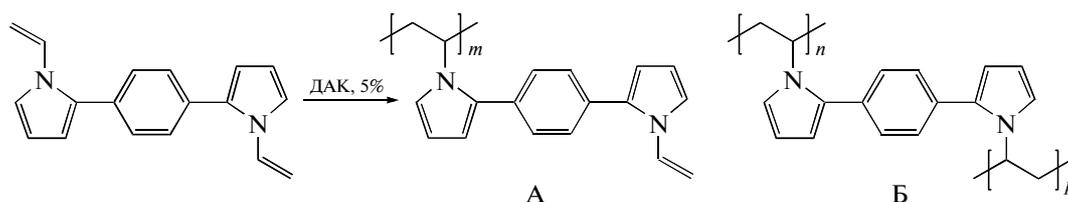
Бифункциональность БПБ предполагает возможность формирования трехмерных сшитых или разветвленных, способных растворяться полимеров. Действительно, в присутствии ДАК (2–5 мас. %, 70°C, бензол) нами были получены растворимые ПБПБ с выходом до 34% и $M < 11.5 \times 10^3$ (табл. 1).

Анализ ИК-спектров ПБПБ в сопоставлении со спектром исходного мономера показывает характерное для полимеров уширение полос поглощения и их смещение в длинноволновую область. В спектрах появились полосы 2924, 2873 см⁻¹ (групп CH₂ и CH полимерной цепи), сохранились, но резко уменьшились по интенсивности полосы винильной группы (3128, 1639, 1585, 960, 860 см⁻¹) [14, 21, 22]. Спектральные изменения отмечены и в области поглощения пиррольного кольца: увеличилась интенсивность полос 1077 и 1062 см⁻¹ (плоскостные деформационные колебания C–N кольца), две полосы 733 и 726 см⁻¹ (CH кольца) стали одной широкой полосой при 714 см⁻¹. Другие полосы пиррольного и бензольного колец сохраняются (1467, 1423, 713 и 1608, 1565, 1502, 788, 678 см⁻¹ соответственно) [14, 21, 22].

В УФ-спектрах ПБПБ имеются два максимума (253 и 308 нм), обусловленные наличием фенильного и N-винильного заместителей в пиррольном кольце [14].

В спектрах ЯМР ¹H полимера присутствуют уширенные сигналы протонов винильной группы: 4.69 и 5.17 м.д. (CH₂=), 6.9 м.д. (CH=), 6.24–6.29 м.д. (H3, H4 пиррольного кольца), 7.07–7.12 м.д. (H5 пиррольного кольца), а также сигналы протонов бензольного кольца в области 7.35–7.40 м.д.

Данные спектров ИК, УФ и ЯМР ¹H показывают, что макромолекулы ПБПБ включают блоки двух типов и имеют свободные N-винильные группы в боковой цепи:



Долю структурных блоков А в макромолекуле БПБ определяли по соотношению интегральных интенсивностей протонов 3, 4 пиррольного кольца (6.29 м.д.) и $\text{CH}_2=$ протонов N-винильной группы (5.17 и 4.69 м.д.). Как следует из представленных результатов (табл. 1), соотношение блоков А и Б изменяется в пределах $\sim 2 : 1-6 : 1$, т.е. в макромолекуле преобладают звенья со свободными N-винильными группами. Сохранение растворимости полимера при вовлечении в полимеризацию до 30% второй винильной группы свидетельствует о его разветвленной структуре.

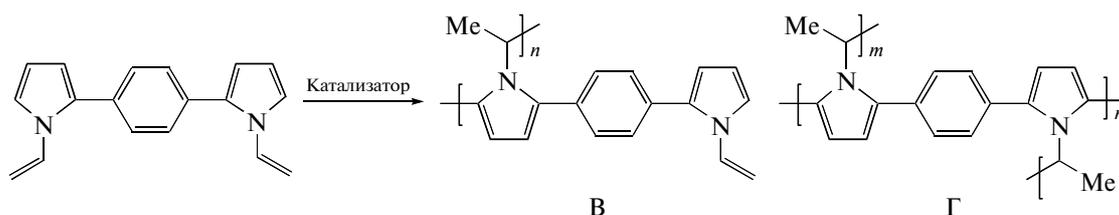
Свободные N-винильные группы в ПБПБ обеспечивают возможность его дальнейшей функционализации и сшивания в трехмерные сетки, что может оказаться полезным при формировании фоточувствительных и электропроводящих слоев.

ПБПБ (как растворимые, так и не растворимые) – коричневые неплавкие порошки. По данным дифференциального термического анализа, разложение ПБПБ, полученного с ДАК, начинается при 350°C (10%-ная потеря массы), 50% мас-

сы образец теряет при 470°C , полное его сгорание происходит при 560°C .

Известно, что для N-винилпирролов характерна конкуренция двойной связи и α -положения пиррольного кольца как объектов электрофильной атаки [1, 14, 18]. Катионная полимеризация замещенных N-винилпирролов в присутствии кислот Бренстеда и Льюиса проходит по неожиданному маршруту – с участием как N-винильной группы, так и α -положения пиррольного кольца [23–25]. Оказалось, что аналогично протекает и катионная полимеризация БПБ (катализаторы – Me_3SiCl , каталитическая система LiBF_4 –ДМЭ, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$): в процесс вовлекаются поочередно двойная связь и пиррольное кольцо. При этом в основном формируются трехмерные нерастворимые полимеры с регулярно чередующимися пирроленовыми и этилиденowymi звеньями в основной цепи.

Максимальное содержание растворимой фракции (включающей преимущественно блоки В с боковыми N-винилпирролилфенильными группировками) составляет 28% (табл. 2):



Катализаторы Me_3SiCl , LiBF_4 –ДМЭ, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Использование системы LiBF_4 –ДМЭ для катализа полимеризации N-винилпирролов показано нами впервые в настоящей работе. Первоначально этот катализатор, обладающий латентной активностью, был разработан нами для полимеризации виниловых эфиров [17].

Максимальный выход ПБПБ (80%, только нерастворимая фракция) получен при использовании в качестве катализатора Me_3SiCl (табл. 2). Применение каталитической системы LiBF_4 –ДМЭ позволяет получить полимеры с четырехкратным преобладанием растворимой фракции (хотя суммарный выход полимера в таком случае составляет 35%, табл. 2).

Структура полимеров установлена на основании данных спектроскопии ИК и ЯМР ^1H . В ИК-спектре полимеров все полосы уширены, сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с соответствующим поглощением мономера. Появляются полосы поглощения, отвечающие группировкам $\text{CH}-\text{CH}_3$ в полимерной цепи (2970 , 2929 cm^{-1}), интенсивность полос винильной группы (3100 , 1637 , 962 cm^{-1}) резко понижается. Уве-

личивается интенсивность полос 1077 и 1061 cm^{-1} , относящихся к плоскостным деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ пиррольного кольца. Другие полосы пиррольного кольца (1467 , 1423 , 713 cm^{-1}) и поглощение бензольного кольца (1608 , 1565 , 1502 , 788 и 678 cm^{-1}) сохраняются [14, 21, 22].

В спектрах ЯМР ^1H растворимых полимеров имеются уширенные сигналы групп CH_3 и $\text{C}-\text{H}$ (1.77 и 5.55 м.д. соответственно), уменьшается интенсивность сигналов протонов Н5 пиррольного кольца (7.07–7.12 м.д.) и протонов $=\text{CH}_2$ и $=\text{CH}$ винильной группы (4.74, 5.18 и 6.94 м.д. соответственно) по отношению к сигналам Н3 и Н4 пиррольного кольца (6.26–6.30 м.д.). Протоны бензольного кольца проявляются широким сигналом при 7.28–7.35 м.д.

По данным ДТА, разложение ПБПБ, полученного в присутствии Me_3SiCl , начинается при 260°C (потеря массы 10%), 50% массы образец теряет при 450°C , полное его сгорание происходит при 530°C .

ПБПБ парамагнитны: в их спектрах ЭПР фиксируется асимметричный синглет (концентрация

неспаренных электронов $\sim 10^{18} \text{ г}^{-1}$, $H = 7.6 \text{ Э}$, $g = 2.0037$). Парамагнетизм полимеров, возможно, обусловлен сохранением (за счет стерического экранирования) нерекombинированных, кинетически малоактивных макрорадикалов в сильно разветвленных олигомерных структурах.

Полимеры, полученные в присутствии как ДАК, так катионных катализаторов, обладают люминесцентными свойствами и характеризуются полосой флуоресценции при 386 нм (длина волны возбуждения 290 нм).

Таким образом, впервые реализована свободнорадикальная и катионная полимеризация БПБ – простейшего представителя дипирролов, в которых N-винилпиррольные группы разделены ароматическими спейсерами.

Показано, что полимеры, полученные в присутствии ДАК, обладают растворимостью, хотя и являются разветвленными. Установлено, что катионная полимеризация БПБ протекает своеобразно как процесс с попеременным участием двойной связи и α -положения пиррольного кольца.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых органических полупроводников и оптоэлектронных материалов.

Авторы выражают благодарность за выполненные анализы Т.И. Вакульской (ЭПР), К.Б. Петрушенко (УФ) и Ю.А. Мячину (ДТА).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trofimov B.A. // The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Ed. by R.A. Jones. New York: Wiley, 1992. P. 131.
2. Reynolds J.R., Katrizky A.R., Soloduch J., Belyakov S., Sotzing G.A., Pyo M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 24. P. 7225.
3. Soloduch J. // Synth. Met. 1999. V. 99. № 3. P. 181.
4. Trofimov B.A., Vasil'tsov A.M., Schmidt E.Yu., Zorina N.V., Afonin A.V., Mikhaleva A.I., Petrushenko K.B., Ushakov I.A., Krivdin L.B., Belsky V.K., Bryukvina L.I. // Eur. J. Org. Chem. 2005. V. 2005. № 20. P. 4338.
5. Herbick J., Kijak M., Zieliska A., Thummel R.P., Waluk J. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 10. P. 2158.
6. Wu C.-Y., Chen M.-S., Lin C.-A., Lin S.-C., Sun S.-S. // Chem. Eur. J. 2006. V. 12. № 8. P. 2263.
7. Pozo-Gonzalo C., Pomposo J.A., Rodriguez J., Schmidt E.Yu., Vasil'tsov A.M., Zorina N.V., Ivanov A.V., Trofimov B.A., Mikhaleva A.I., Zaitsev A.B. // Synth. Met. 2007. V. 157. № 1. P. 60.
8. Lucchesini F. // Tetrahedron. 1992. V. 48. № 45. P. 9951.
9. Vasil'tsov A.M., Schmidt E.Yu., Mikhaleva A.I., Zorina N.V., Zaitsev A.B., Petrova O.V., Krivdin L.B., Petrushenko K.B., Ushakov I.A., Pozo-Gonzalo C., Pomposo J.A., Grande H.-J. // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 32. P. 7756.
10. Петрушенко И.К., Смирнов В.И., Петрушенко К.Б., Шмидт Е.Ю., Зорина Н.В., Русаков Ю.Ю., Васильцов А.М., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 8. С. 1307.
11. Gossauer A. // Pygrole. In: Methoden der Organischen Chemie. Т. 1. (Houben–Weyl). Stuttgart; New York: Georg Thieme Verlag, 1994. P. 556.
12. Tedeschi R.J. // Encyclopedia of Physical Science and Technology. Ed. by R.A. Meyers. San Diego: Acad. Press, 2004. V. 1. P. 55.
13. Коростова С.Е., Михалева А.И. // Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. № 12. С. 2620.
14. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
15. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970.
16. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Ридуак Дж., Тунс Э. Органические растворители, физические свойства и методы очистки. М.: Иностранная литература, 1958.
17. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татарнинова И.В., Хилько М.Я., Иванова Н.И., Михалева А.И., Skotheim Terje A. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2048.
18. Трофимов Б.А., Михалева А.И., Морозова Л.В. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 1034.
19. Трофимов Б.А., Маркова М.В., Морозова Л.В., Шмидт Е.Ю., Сенотрусова Е.Ю., Мячина Г.Ф., Мячин Ю.А., Вакульская Т.И., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 12. С. 2200.
20. Петрова О.В., Маркова М.В., Собенина Л.Н., Морозова Л.В., Михалева А.И., Sang Neon Hyun, Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 1. С. 115.
21. Физические методы в химии гетероциклических соединений / Под ред. А.Р. Катрицкого. М., Л.: Химия, 1966.
22. Атлас спектров ароматических и гетероароматических соединений / Под ред. В.А. Коптюга. Новосибирск: Ротапринт института органической химии СО АН СССР, 1981. Вып. 21.
23. Trofimov B.A., Morozova L.V., Sigalov M.V., Mikhaleva A.I., Markova M.V. // Makromol. Chem. 1987. V. 188. № 10. P. 2251.
24. Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Собенина Л.Н., Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 423.
25. Trofimov B.A., Markova M.V., Morozova L.V., Mikhaleva A.I. // Arkivoc. 2001. P (ix). P. 24.

УДК 541(64+515):542.952

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ L-(–)-МЕНТИЛМЕТАКРИЛАТА С АЦЕТИЛФЕНИЛ(МЕТ)АКРИЛАТАМИ

© 2010 г. О. Б. Абдыев

Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана
Az5004 Сумгайыт, ул. С. Вургуня, 124

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.

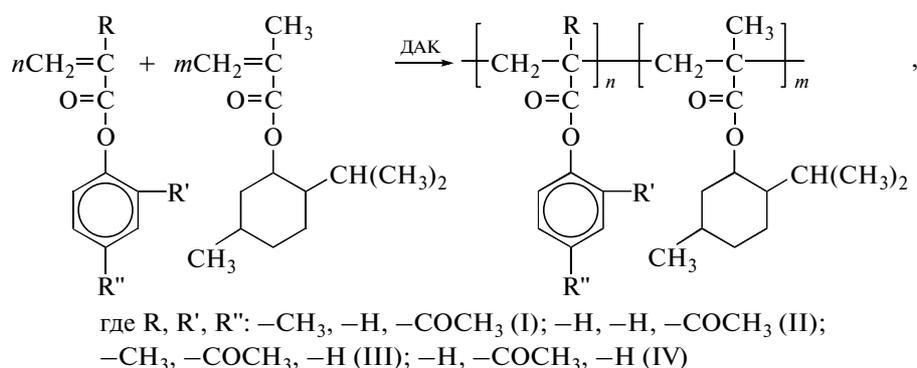
Принята в печать 13.07.2009 г.

Проведена сополимеризация L-(–)-ментилметакрилата с *o*-, *n*-ацетилфенил(мет)акрилатами по свободнорадикальному механизму, вследствие которой получены новые карбонилсодержащие оптически активные сополимеры. Показано, что константы сополимеризации и выход сополимеров *o*-изомера ацетилфенилметакрилата ниже, чем соответствующего *n*-изомера, что обусловлено стерическим препятствием, созданным ацетильным заместителем в фенильном ядре. Определена оптическая активность полученных сополимеров.

Сополимеризацией арилметакрилатов с различными мономерами можно получать высокомолекулярные соединения, имеющие ряд ценных характеристик: ударопрочность, светочувствительность, стойкость к различным растворителям, высокие адгезионные свойства и т.п. [1]. В связи с этим в настоящее время расширяются исследования в области изучения кинетических особенностей сополимеризации ароматических метакрилатов с различными заместителями, приводящие к образованию соответствующих сополимеров. Рядом авторов проведена радикальная сополимеризация метилбензилметакрилатов [2], бромсодержащих арилметакрилатов [3], диоксолансодержащих арилметакрилатов [4], 4-бензилоксикарбонилфенилакрилатов [5] и т.д. с метилметакрилатом. Однако в литературе отсутствуют детальные ис-

следования сополимеризации арилметакрилатов, имеющих в своем составе ацетилсодержащие заместители с различными мономерами, например с L-(–)-ментилметакрилатом, приводящим к получению новых карбонилсодержащих оптически активных сополимеров с хорошей светочувствительностью. Также не изучена зависимость основных параметров сополимеризации от месторасположения карбонильных групп в бензольном ядре. Кроме этого, наличие в боковой цепи карбонильной группы, способной к взаимодействию с оксимами, меркаптанами и другими соединениями, может приводить к образованию материалов с новыми свойствами.

Цель настоящей работы – исследование сополимеризации *o*- и *n*-ацетилфенил(мет)акрилатов с L-(–)-ментилметакрилатом (L-(–)-MtMA)



и синтез на их основе новых ацетилсодержащих оптически активных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры сополимера снимали на приборе UR-20 в хлороформе.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе "Bruker WP-400" (^1H 400 МГц, внутренний стандарт тетраметилсилан).

ГЖХ-анализ осуществляли на хроматографе "ЛХМ-8МД" модель 1; 300×0.3 см; скорость газа-носителя (He) – 40 мл/мин, температура колонки 150°C , испарителя – 250°C . ТСХ-анализ проводили на адсорбенте Silufol UV-254; в качестве элюента использовали ацетон, диоксан, бензол, этилацетат и т.д., а также их смеси в различных соотношениях: например, диоксан : бензол = 4 : 1, ацетон : диоксан = 2 : 1, этилацетат : ацетон = 3 : 1 и т.д. Проявитель – пары йода.

n-Ацетилфенил(мет)акрилаты (*n*-АФ(М)А) и *o*-ацетилфенил(мет)акрилаты (*o*-АФ(М)А) (получали по методикам [6] и [7]), а *L*-(-)-MtMA по методу [8] взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими гидроксилсодержащими соединениями.

Чистоту *n*-АФ(М)А контролировали ТСХ, а *o*-АФ(М)А и *L*-(-)-MtMA – методом ГЖХ.

Синтезированные соединения имели следующие параметры.

n-АФА: $T_{\text{пл}} = 70.5^\circ\text{C}$; *n*-АФМА: $T_{\text{пл}} = 96^\circ\text{C}$.

o-АФА: $T_{\text{кип}} = 106\text{--}107^\circ\text{C}/66.67$ Па; $d_4^{20} = 1.1804$; $n_D^{20} = 1.5395$; MR_D (найдено/вычислено) 50.54/50.50; степень чистоты 99.9%.

o-АФМА: $T_{\text{кип}} = 107\text{--}108^\circ\text{C}/66.67$ Па; $d_4^{20} = 1.1271$; $n_D^{20} = 1.5293$; MR_D (найдено/вычислено) 55.90/55.12; степень чистоты 99.95%.

L-(-)-MtMA: $T_{\text{кип}} = 112\text{--}113^\circ\text{C}/933$ Па; $d_4^{20} = 1.4610$; $n_D^{20} = 0.9284$; $[\alpha]_{546}^{20} = -114^\circ$ (с 5.72 MeOH); MR_D (найдено/вычислено) 66.31/65.84; степень чистоты 99.95%.

Все мономеры перед употреблением очищали от гидрохинона промыванием их эфирного раствора 5%-ным раствором едкого натра, а затем дистиллированной водой до нейтральной среды, высушивали над MgSO_4 и отфильтровывали. *n*-АФ(М)А выделяли перекристаллизацией из фильтрата, а *o*-АФ(М)А – отделением эфира и разгонкой в вакууме в присутствии однохлористой меди. Использованный при сополимериза-

ции растворитель (1,4-диоксан) и осадитель (метанол) очищали дистилляцией. ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из абсолютного метанола.

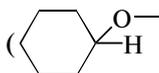
Оптическое вращение измеряли на поляриметре МС-2.

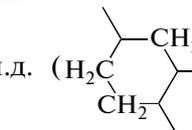
Для определения констант сополимеризации процесс проводили в запаянных ампулах, предварительно заполненных сухим чистым азотом при различных мольных соотношениях мономеров и их суммарной концентрации 2.5 моль/л (табл. 1). Использовали 0.09 мол. % ДАК от суммарного количества мономеров. Растворитель – абсолютный диоксан, $T = 80^\circ\text{C}$. Полученные сополимеры неоднократно очищали осаждением сополимера метанолом, сначала из раствора в диоксане, а затем в хлороформе. После фильтрации сополимер высушивали в вакууме при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Выход сополимера меньше 12%. Результаты испытаний приведены в табл. 1, 2.

С целью изучения кинетики сополимеризации *o*- или *n*-АФ(М)А с *L*-(-)-MtMA процесс проводили следующим образом. В ампулы помещали 15 мл раствора, содержащего *o*- или *n*-АФА (5 мол. % от суммарного количества исходных мономеров), и 0.09 мол. % ДАК. Реакцию осуществляли при 80°C в течение 10, 15, 20, 25, 30 мин и более, используя каждый раз новую ампулу, и определяли выход продуктов. Таким же способом проводили сополимеризацию с содержанием *o*- или *n*-АФА 10 и 20 мол. %. По полученным данным построен график зависимости выхода полимера от продолжительности реакции (рис. 1). Аналогичным образом сняты кинетические кривые сополимеризации *o*- или *n*-АФМА с *L*-(-)-MtMA.

Строение полученных сополимеров было доказано спектроскопией ИК, ЯМР ^1H , спектropolариметрическим методом и элементным анализом. В ИК-спектре сополимеров обнаружены полосы поглощения (см^{-1}): 1520–1690, 3035–3050 (аром.), 1705–1728 (COO–), 2940 (–CH₂–), 1655–1690 (–C=O), 1375–1380 (–CH₃), 850–1040 (ментил).

Спектр ЯМР ^1H сополимера *n*-АФ(М)А с *L*-(-)-MtMA имеет хим. сдвиги (CDCl_3), δ_{H} : 7–

8 м.д. (–C₆H₄), 4.97 м.д. (, 2.78 м.д.

(CH₃CO– аром.), 2.4–2.11 м.д. (,

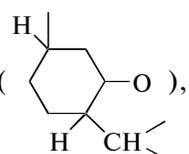
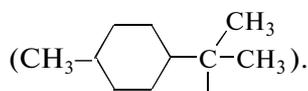
2.02 м.д. (HC–COO–), 1.56 м.д. (,

Таблица 1. Характеристика сополимеров *o*- и *n*-АФ(М)А (M₁) с *L*-(-)-MtMA

Мономеры	Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Состав сополимеров, мол. %		Содержание ацетильных групп, %	$[\alpha]_{546}^{25}$ (9, CHCl ₃)	Структура сополимеров (доля различного типа связи), мол. %		
	M ₁	M ₂	m ₁	m ₂			$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}$, $f_{M_2-M_1}$	$f_{M_2-M_2}$
<i>n</i> -АФМА	76.8	23.2	80.36	19.64	78.76	-18.3	69.23	28.3	2.58
	67.1	32.9	71.68	28.32	69.65	-27.4	56.89	37.48	5.56
	60.4	39.6	65.51	34.49	55.67	-33.1	48.77	42.78	8.44
	40.0	60.0	45.89	54.11	45.89	-52.0	22.67	50.83	25.87
	20.0	80.0	23.97	76.03	22.23	-76.5	7.95	42.04	50.0
<i>o</i> -АФМА	90.0	10.0	89.27	10.73	88.29	-7.1	78.07	20.85	1.08
	76.5	23.5	75.86	24.14	74.02	-21.3	55.31	39.28	5.4
	67.8	32.2	67.35	32.65	65.16	-28.3	46.44	46.80	9.75
	59.33	40.66	58.44	41.56	56.04	-36.1	32.65	51.58	15.77
	40.0	60.0	41.1	58.9	38.75	-52.9	16.26	51.82	31.92
<i>n</i> -АФА	20.31	79.69	22.15	77.85	20.51	-69.5	4.86	37.95	57.26
	10.0	90.0	11.19	88.81	10.25	-81.0	1.27	22.4	76.44
	75.98	24.02	78.3	21.7	75.30	-18.7	64.35	32.13	3.52
	69.37	30.63	72.13	27.87	68.61	-26.6	55.49	38.63	5.9
	63.42	36.58	66.66	33.37	62.80	-31.8	48.07	43.37	8.57
<i>o</i> -АФА	57.4	42.6	61.09	39.91	57.00	-34.9	40.3	47.46	1225
	35.91	64.09	39.9	60.1	55.98	-57.1	18.56	51.0	30.3
	20.0	80.0	22.40	77.6	19.60	-73.6	62.7	39.37	54.18
	90.0	10.0	89.43	10.56	87.72	-9.5	78.69	20.42	0.89
	77.61	22.39	77.41	22.59	74.32	-20.4	58.46	37.5	4.05
	72.99	27.0	73.41	26.59	69.98	-21.6	52.55	41.84	5.6
	64.24	35.75	65.03	34.97	61.1	-33.5	41.37	48.91	9.73
	54.44	45.56	55.92	44.08	51.72	-39.8	30.89	53.52	15.6
	47.58	52.42	49.73	50.26	75.52	-44.4	24.68	54.85	20.5
	20.41	79.59	24.04	75.96	21.09	-68.0	6.22	43.24	50.5
10.87	89.13	13.66	86.44	11.78	-79.1	2.13	29.29	68.58	

0.61–1.17 (–CH₂–, CH₃–) и 0.5 м.д.



Аналогично спектр ЯМР ¹H сополимера *n*-АФА с *L*-(-)-MtMA также соответствует структурам этих сополимеров. Угол вращения плоскости поляризации света ($[\alpha]_{546}^{25}$), определенный полярографическим методом, показал, что все полученные сополимеры оптически активные.

Состав сополимеров найден оксимированием карбонильной группы [9] и представлен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения зависимости скорости сополимеризации от природы и состава исходной смеси мономеров проведена реакция при различных соотношениях *o*- и *n*-АФ(М)А с MtMA, кинетические кривые которых представлены на рис. 1.

Таблица 2. Параметры сополимеризации *o*- и *n*-АФ(М)А (M₁) с *L*-(-)-MtMA (M₂)

(Мет)акрилат	r_1	r_2	$r_1 r_2$
<i>n</i> -АФМА	1.20 ± 0.074	0.75 ± 0.013	0.90
<i>o</i> -АФМА	0.90 ± 0.0050	0.86 ± 0.019	0.77
<i>n</i> -АФА	1.11 ± 0.011	0.79 ± 0.019	0.88
<i>o</i> -АФА	0.91 ± 0.0037	0.74 ± 0.012	0.67

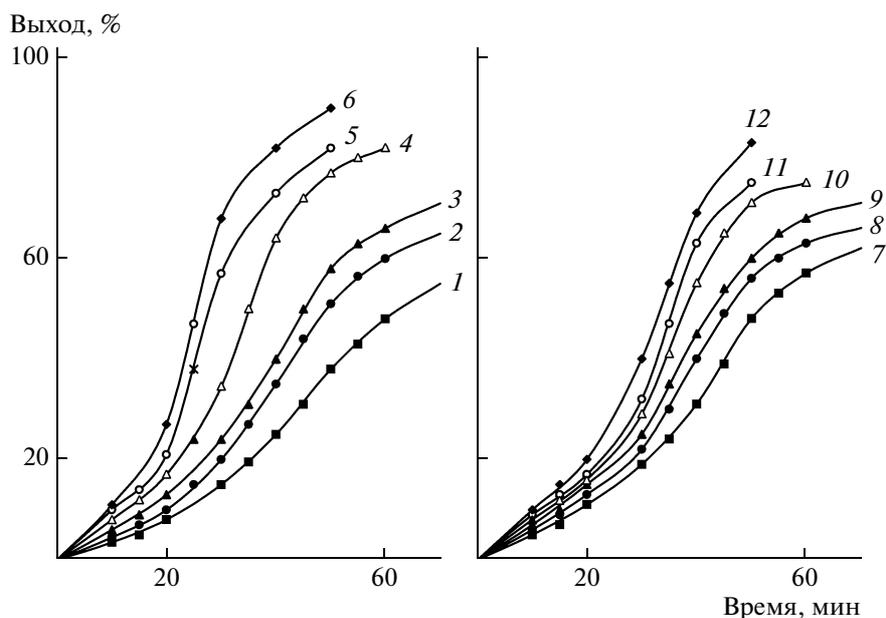


Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров от продолжительности сополимеризации $L(-)-MtMA$ с o -АФМА (1, 3, 5), n -АФМА (2, 4, 6), o -АФА (7, 9, 11) и n -АФА (8, 10, 12) концентрации 5 (1, 2, 7, 8), 10 (3, 4, 9, 10) и 20 мол. % (5, 6, 11, 12). Суммарная концентрация мономеров 2.5 моль/л, температура 80°C, содержание инициатора 0.09 мол. % от количества мономеров.

Видно, что при увеличении количества АФ(М)А в реакционной смеси скорость реакции сополимеризации растет. Она также выше у n -АФ(М)А по сравнению с o -АФ(М)А. Константы сополимеризации r_1 , r_2 рассчитаны по методу Файнемана—Росса [10], а ошибки экспериментов — методом наименьших квадратов (табл. 2). Из таблицы следует, что во всех случаях $r_1 > r_2$, и радикал, оканчивающийся звеном o - и n -АФ(М)А, по сравнению с $L(-)-MtMA$ с большей скоростью реагирует со своим мономером, чем с чужим, а радикал, оканчивающийся звеном $L(-)-MtMA$, с большей скоростью реагирует с мономером o - и n -АФ(М)А, чем со своим. Поэтому сополимер обогащен звеньями АФ(М)А. Высокую активность АФ(М)А можно объяснить большей электроакцепторностью ацетилфенильных групп, чем метильных. Так как в молекуле АФ(М)А между ацетилфенильными и акрилоильными группами через неподеленную электронную пару кислородного мостика имеется n - π -сопряжение, за счет чего двойная связь акрилоильной группы АФМА поляризуется сильнее, чем двойная связь $L(-)-MtMA$. Следовательно, мономер АФМА более реакционноспособен по сравнению с $L(-)-MtMA$.

Сопоставление констант относительных активностей сополимеризации n -АФА с n -АФМА свидетельствует о том, что акрилаты проявляют меньшую активность, чем метакрилаты. Это связано с положительным индукционным эффектом α -метильной группы, повышающей стабиль-

ность образующегося макрорадикала, оканчивающегося метакрилатным звеном n -АФМА, по сравнению с макрорадикалом, оканчивающимся акрилатным звеном n -АФА.

Из табл. 2 видно, что константы сополимеризации мономеров АФМА, отличающихся между собой только *орто*- или *пара*-расположением заместителей в фенильном ядре, также имеют разные значения. *Пара*-изомеры обладают более высокой относительной активностью по отношению к *орто*-изомерам. Аналогичный вывод также следует при сравнении их кинетических кривых сополимеризации (рис. 1). Скорость сополимеризации n -АФМА больше, чем скорость сополимеризации его *орто*-изомера. Это обусловлено тем, что ацетильные заместители в фенильном ядре, находящиеся в *орто*-положении по отношению к метакрилатной группе, создают определенные стерические препятствия присоединения.

Из данных эксперимента следует, что для системы o -АФ(М)А— $L(-)-MtMA$ (r_1 и $r_2 < 1$) существует азеотропная точка при содержании o -АФМА в исходной смеси мономера 50 мол. %, а в случае o -АФА — 68.87 мол. % (рис. 2). Для системы n -АФ(М)А— $L(-)-MtMA$ ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$) азеотропная точка не наблюдается. Во всех случаях произведение относительных активностей $r_1 r_2$ меньше единицы, т.е. в данных системах имеет место чередование мономерных единиц в полимерной цепи, причем чередование более заметно при сополимеризации o -АФА с $L(-)-MtMA$. По уравнениям, приведенным в работах [11, 12], бы-

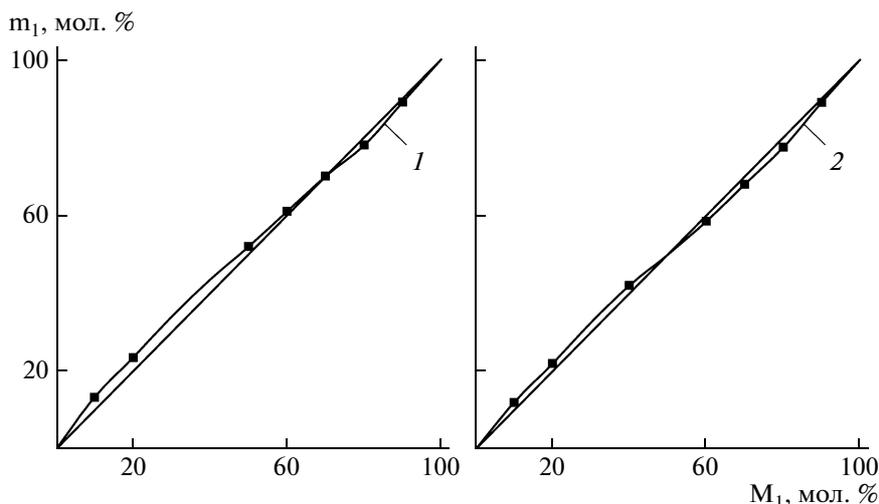


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров от состава смеси мономеров при сополимеризации $L(-)-MtMA$ с $o-AFA$ (1) и $o-AFA$ (2) в диоксане. Температура $80^{\circ}C$, $[DAK] = 0.09$ мол. % от количества мономеров.

ла определена вероятность f каждой связи при сополимеризации o - и $n-AF(M)A$ (M_1) с $L(-)-MtMA$ (M_2) при их разном исходном соотношении.

Из табл. 1 видно, что максимальная регулярность структуры сополимеров $L(-)-MtMA$ с $n-AFMA$ достигается при соотношении исходных мономеров $60 : 40$, с $o-AFMA$ — $60 : 40$, $n-AFA$ — $64.1 : 35.9$ и $o-AFA$ — $52.4 : 47.6$.

Изучен характер зависимости угла вращения плоскости поляризации света $[\alpha]_{546}^{25}$ от мольных долей оптически активных мономеров в сополимере. Исследования в этом направлении интересны в том смысле, что о характере зависимости $[\alpha]_{546}^{25}$ от мольных долей звеньев оптически активных мономеров в литературе имеются противоречивые данные: некоторые авторы считают, что в ряде сополимеров $[\alpha]_{546}^{25}$ меняется пропорционально с изменением мольной доли оптически активного мономера в сополимере, а их оппоненты полагают, что изменение $[\alpha]_{546}^{25}$ от количества хиральных мономеров не имеет пропорционального характера [13–15]. По результатам проведенных нами экспериментов в табл. 1 также приведены $[\alpha]_{546}^{25}$ сополимеров различного состава. Из приведенных данных следует, что угол вращения сополимеров пропорционально возрастает с повышением мольных долей $L(-)-MtMA$, а взаимное влияние асимметрических центров отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыромятников В.Г., Паскаль Л.П., Савченко И.А. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 9. С. 861.
2. Erol Ibrahim, Soykan Cengiz // J. Makromol. Sci. A. 2002. V. 39. № 9. P. 953.
3. Erol Ibrahim, Demirelli Kadir, Coşkun Mehmet // J. Makromol. Sci. A. 2002. V. 39. № 9. P. 889.
4. Mehmet C., Zülfiye I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 8. P. 1184.
5. Viyayanand P.S., Pentlidis A., Nanjundan S.J. // J. Makromol. Sci. A. 2003. V. 40. № 2. P. 125.
6. А.с. 701998 СССР. // Б.И. 1979. № 45.
7. Абдыев О.Б., Алиев А.Д., Мустафаев А.М., Муталлимова Н.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 8. С. 1559.
8. Farmer R.F., Hamer J. // J. Org. Chem. 1966. V. 31. № 7. P. 2418.
9. Губен-Вейль. Методы органической химии / Пер. с нем. под ред. А.А. Черкасского, Ф.Б. Рабинович. М.: Химия, 1967. Т. 2.
10. Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259.
11. Wall L. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 2050.
12. Гиндин Л.М., Абкин А.Д., Медведев С.С. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 56. № 2. С. 177.
13. Клабуновский Е.И., Веденяпин А.А. Стереоспецифический катализ. М.: Наука, 1968.
14. Matsuzaki K., Sugimoto T. // Makromol. Sci. 1973. B. 164. S. 127.
15. Schulz R.C. // Kolloid Z. Z. Polymere. B. 197. № 1–2. S. 55.

УДК 541.64:539.2:547.565

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ УПАКОВКА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ В РАСПЛАВАХ ДИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРОХИНОНА И ПИРОКАТЕХИНА¹

© 2010 г. М. Ю. Захарина*, Г. К. Фукин*, С. А. Чесноков*,
О. Н. Мамышева*, Ю. В. Чечет*, А. С. Шаплов**, Г. А. Абакумов*

*Учреждение Российской академии наук
Институт металлургической химии им. Г.А. Разуваева РАН
603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

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

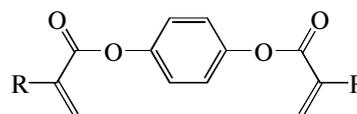
Поступила в редакцию 23.04.2009 г.

Принята в печать 11.08.2009 г.

Исследование диметакрилатов 2,2'-(1,2-фенилен-*бис*-(окси)диэтанола) и 2,2'-(1,4-фенилен-*бис*-(окси)диэтанола) и диакрилата 2,2'-(1,4-фенилен-*бис*-(окси)диэтанола) ($T_{пл} = 40–42, 68–70$ и $62–64^{\circ}\text{C}$) методом РСА показало, что в кристаллах молекулы олигомеров упакованы стопками, в которых метакрилатные фрагменты соседних молекул параллельны друг другу. Минимальные расстояния между центрами двойных связей $\text{C}=\text{C}$ соседних метакрилатных фрагментов в кристаллах ди(мет)акрилатов составляют 4.373, 4.215 и 3.996 Å соответственно. Зависимости приведенной скорости фотополимеризации расплавов олигомеров от конверсии (фотоинициатор 9,10-фенантренин) проходят через максимумы при глубине полимеризации 40, 11 и 2%, предельная конверсия достигает 85, 33 и 73%. Добавки ионных жидкостей на основе катионов фосфония и имидазолия к диметакрилатам 2,2'-(1,2-фенилен-*бис*-(окси)диэтанола) и триэтиленгликоля вызывают рост максимальной приведенной скорости фотополимеризации.

В 60-х годах XX века А.А. Берлиным с сотрудниками при исследовании полимеризации различных по строению диметакриловых олигомеров были обнаружены кинетические аномалии, для объяснения которых была выдвинута гипотеза о существовании в жидких олигомерах относительно устойчивых молекулярных ассоциатов [1, 2]. В последнее десятилетие выполнен цикл исследований [3], позволивший сформулировать “ассоциативную” модель полимеризации (мет)акриловых олигомеров [4–6]. В соответствии с ней молекулы мономера в жидкой фазе образуют ассоциаты с благоприятным или неблагоприятным для реакции роста полимерной цепи взаимным расположением двойных связей. Разрушение тем или иным способом “неблагоприятной” ассоциации приводит к увеличению наблюдаемой реакционной способности мономера. Так, “неблагоприятная” ассоциация молекул высших метакрилатов нарушается добавками (1–5 мас. %) аналогичных акрилатов. И наоборот,

“благоприятная” ассоциация молекул высших акрилатов разрушается при добавлении метакрилатов. “Неблагоприятная” ассоциация молекул диметакрилатов ПЭГ нарушается или усиливается добавками ионных жидкостей на основе катионов фосфония и имидазолия [7]. Информацию о возможном строении ассоциатов можно получить путем компьютерного моделирования, что сделано для высших алкил(мет)акрилатов [6]. Возможно также, что упаковка молекул в ассоциате аналогична строению молекулярных кристаллов соответствующих мономеров [8]. Проверкой данного предположения может служить сопоставление строения кристаллов мономеров с их реакционной способностью в расплавах вблизи температуры плавления. Ранее нами выполнены эти исследования для диакрилатов и диметакрилатов гидрохинона



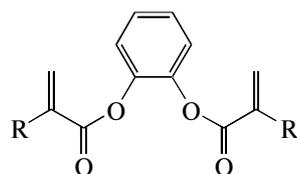
ДМГХ (R = CH₃)

ДАГХ (R = H)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-12090_офи и 08-03-97055-р_поволжье_а) и Гранта Президента РФ (НШ- 4182.2008.3).

E-mail: sch@iomc.ras.ru (Чесноков Сергей Артурович).

и пирокатехина [8, 9]

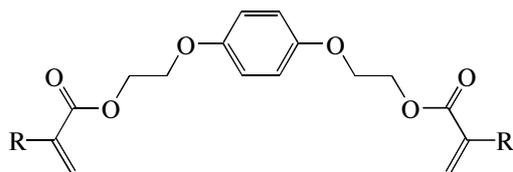


ДМПК (R = CH₃)

ДАПК (R = H)

Было установлено, что в кристаллах ДАГХ и ДАПК наблюдается чередование интервалов между центрами двойных связей соседних акрилатных фрагментов с характерными размерами порядка 3.6–3.7 и 4.3–4.6 Å. Аналогичные расстояния в кристаллах ДМГХ и ДАГХ (с учетом статистической разупорядоченности положений в кристалле метильной и метиленовой групп) превышают 4.5 Å. Исследования кинетики фотополимеризации перечисленных олигомеров в расплавах при температурах, близких к $T_{пл}$, показали, что ДМГХ и ДМПК значительно менее реакционноспособны, чем соответствующие диакрилаты. Полученные результаты можно непротиворечиво объяснить тем, что в расплавах олигомеров при температурах, близких к $T_{пл}$, имеются ассоциаты, строение которых аналогично упаковке молекул в соответствующих кристаллах. В кристаллах диметакрилатов расстояния между центрами связей С=C слишком велики для развития реакции роста цепи в нем или в аналогично устроенном ассоциате в жидкой фазе. Поэтому при полимеризации в расплавах реакция может протекать только в межассоциативном пространстве (где взаимная ориентация молекул олигомера нарушена), не затрагивая сами ассоциаты, и характеризоваться небольшой величиной предельной конверсии. При полимеризации диакрилатов в расплавах реакция может захватывать и объем ассоциатов за счет наличия близко расположенных акрилатных фрагментов. В целом это должно приводить к увеличению реакционной способности диакрилатов по сравнению с диметакрилатами и росту предельной конверсии, что и наблюдается экспериментально.

В настоящей работе представлены результаты изучения строения молекулярных кристаллов диакрилата и диметакрилата 2,2'-(1,4-фенилен-бис-(окси)диэтанола) и диметакрилата 2,2'-(1,2-фенилен-бис-(окси)диэтанола)

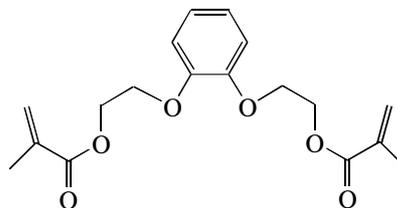


ДМ-1,4-ФДЭ (R = CH₃)

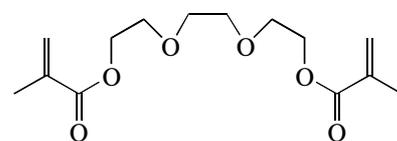
ДА-1,4-ФДЭ (R = H)

Интерес к этим соединениям определяется возможностью проследить на примере пар ДАГХ–

ДА-1,4-ФДЭ, ДМГХ–ДМ-1,4-ФДЭ и ДМПК–ДМ-1,2-ФДЭ, как влияет увеличение длины олигомерного блока в молекуле ди(мет)акрилата на взаиморасположение молекул в кристалле и реакционную способность олигомера в расплаве, и, таким образом, получить новые данные о возможных вариантах упаковки молекул олигомеров в ассоциатах. Кроме того, как видно из структурных формул ДМ-1,2-ФДЭ



и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3)



различие между ними заключается только в строении центрального звена олигомерного блока молекул. В ДМ-1,2-ФДЭ это жесткий *o*-фениленовый фрагмент, в ТГМ-3 – этиленовый фрагмент –CH₂–CH₂–, который обеспечивает гибкость всего олигомерного блока и делает ТГМ-3 жидким некристаллизующимся олигомером. Таким образом, ДМ-1,2-ФДЭ и ТГМ-3 являются, в некоторой степени, структурными аналогами, что принципиально позволяет из сравнения реакционной способности указанных олигомеров в массе и в присутствии ионных жидкостей делать выводы о возможном строении ассоциатов молекул в жидком ТГМ-3.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Мономеры ДМ-1,4-ФДЭ, ДМ-1,2-ФДЭ и ДА-1,4-ФДЭ получали по известной методике [10] взаимодействием хлорангидридов метакриловой и акриловой кислот, соответственно с 2,2'-(1,4-фенилен-бис-(окси)диэтанола) и 2,2'-(1,2-фенилен-бис-(окси)диэтанола) (“Aldrich”) в присутствии триэтиламина. Полученные соединения имеют следующие характеристики.

ДМ-1,4-ФДЭ: $T_{пл} = 68–70^{\circ}\text{C}$

ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., J, Гц): 1.95 (с, 6H, CH₃); 4.17 (т, 4H, CH₂O, J = 4.8); 4.72 (т, 4H, CH₂O, J = 4.8); 5.58–5.60 (м, 2H, H(*транс*)(CH₂=CH)); 6.15 (м, 2H, H(*цис*)(CH₂=CH)); 6.86 (с, 4H, H_(аром)).

ИК-спектр (KBr) ν, см⁻¹: 1725 (C=O); 1230, 1175 (C–O); 1635, 1620 (C=C).

Найдено, %:	C 64.55;	H 6.52.
Вычислено, %:	C 64.65;	H 6.64.

ДА-1,4-ФДЭ: $T_{пл} = 62-64^\circ\text{C}$

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 4.17 (т, 4Н, CH_2O , $J = 5.2$); 4.49 (т, 4Н, CH_2O , $J = 5.2$); 5.86 (д.д., 2Н, Н(*транс*)($\text{CH}_2=\text{CH}$), $J = 10.3$, $J = 1.5$); 6.17 (д.д., 2Н, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J = 17.3$, $J = 10.3$); 6.46 (д.д., 2Н, Н(*цис*)($\text{CH}_2=\text{CH}$), $J = 17.3$, $J = 1.5$); 6.86 (с, 4Н, Н(аром)).

ИК-спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 1713 (C=O); 1296, 1203 (C–O); 1638, 1620 (C=C).

Найдено, %:	C 62.88;	H 5.88.
Вычислено, %:	C 62.74;	H 5.92.

ДМ-1,2-ФДЭ: $T_{пл} = 40-42^\circ\text{C}$

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 1.94 (с, 3Н, CH_3); 4.25–4.30 (м, 4Н, CH_2O); 4.47–4.51 (м, 4Н, CH_2O); 5.58 (с, 2Н, $=\text{CH}_2$ (*транс*)); 6.12 (с, 2Н, $=\text{CH}_2$ (*цис*)) 6.95 (с, 4Н, Н(аром)).

ИК-спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 1719 (C=O); 1257, 1209 (C–O); 1620, 1595 (C=C).

Найдено, %:	C 64.71;	H 6.54.
Вычислено, %:	C 64.65;	H 6.64.

Диакрилат триэтиленгликоля (ТГА-3):

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J , Гц): 3.60 (с., 4Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 3.67 (т, 4Н, $J = 4.7$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 4.24 (т, 4Н, $J = 4.7$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$); 5.77 (дд, 2Н, $J = 10.3$, 1.8, Н(Н)C=CH); 6.11 (м, 2Н, Н(Н)C=CH); 6.35 (дд, 2Н, $J = 17.0$, 1.8, Н(Н)C=CH).

ИК-спектр (KBr) ν , cm^{-1} : 1730 (C=O); 1300, 1273 (C–O); 1620, 1635 (C=C).

Найдено, %:	C 55.83;	H 7.00.
Вычислено, %:	C 55.81;	H 7.02.

ТГМ-3 предоставлен фирмой “Репер-НН” с чистотой 99%.

Ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий бис-(трифторметилсульфонил)имид ([bmim]N(CF₃SO₂)₂) синтезировали по методикам [11, 12]. Ее строение было доказано методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{19}F .

Ионная жидкость тригексилдодецилфосфоний хлорид ([C₆H₉)₃C₁₄H₂₉P]Cl) с чистотой 98.5% была предоставлена для исследований проф. Аланом Робертсоном (Cytac Canada Inc.).

ИК-спектры снимали на спектрофотометре “Spesord M-80”. Спектры ЯМР – на спектрометре “Bruker” DPX-200. ДСК исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (“Netzsch”, Германия). Образцы исследовали в атмосфере аргона

(скорость подачи аргона 20 мл/мин с линейным нагревом 5 град/мин) в интервале 20–250°C.

Экспериментальные наборы интенсивностей измеряли на автоматическом дифрактометре “Smart APEX” ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Все структуры установлены прямым методом и уточнены МНК по F_{hkl}^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н в ДМ-1,4-ФДЭ находили из разностного синтеза Фурье и уточняли изотропно (за исключением атомов водорода в разупорядоченных диметакрилатных группах, которые помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли эти положения, используя модель наездника). Атомы Н в ДА-1,4-ФДЭ определяли из разностного синтеза Фурье и уточняли изотропно. Атомы Н в ДМ-1,2-ФДЭ помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли эти положения, используя модель наездника. Кристаллы ДМ-1,2-ФДЭ являются двойниками, поэтому при подготовке массива данных использовали программу TWINABS [13], а при уточнении структуры – инструкцию HKLF 5. Все расчеты проведены с использованием программного комплекса SHELXTL v. 6.10. Основные кристаллографические характеристики, параметры съемки и уточнения представлены в таблице.

Фотополимеризующиеся композиции готовили растворением фотоинициатора 9,10-фенантренхинона 0.2 мас. % в расплавах олигомеров. Готовую композицию заливали в нагретые до той же температуры стеклянные ампулы с внешним диаметром 4.5 мм (толщина стенки 0.5 мм), которые далее запаивали под вакуумом при температурах на 5–7°C выше температуры плавления. Композиции из ТГМ-3 и диакрилата триэтиленгликоля (ТГА-3) готовили аналогично при комнатной температуре. Кинетику фотополимеризации олигомеров исследовали термографическим методом [14]. Эталонным образцом служила ампула с заподимеризовавшейся композицией соответствующего состава. Источник света – лампа КГМ 24-250 с тепловым фильтром и фокусирующим устройством; интенсивность светового потока 40 кЛк. По термографическим кривым рассчитывали степень превращения олигомеров и строили кинетические кривые полимеризации. При расчетах использовали теоретическое значение теплоты полимеризации 112 кДж/моль для диметакрилатов и 174 кДж/моль для диакрилатов [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью исследования связи между кристаллическим строением и реакционной способностью ди(мет)акрилатов проведены рентгеноструктурные исследования молекулярных кри-

Кристаллографические данные и параметры уточнения ДМ-1,4-ФДЭ, ДА-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ

Параметр	Значения параметра		
	ДМ-1,4-ФДЭ	ДА-1,4-ФДЭ	ДМ-1,2-ФДЭ
Брутто-формула	$C_{18}H_{22}O_6$	$C_{16}H_{18}O_6$	$C_{18}H_{22}O_6$
ММ	334.36	306.30	334.36
Размеры кристалла, мм	0.30 × 0.30 × 0.05	0.33 × 0.32 × 0.17	0.60 × 0.15 × 0.10
T , К	100(2)	298(2)	100(2)
Пространственная группа	$P2(1)/c$	$P-1$	$P2(1)2(1)2(1)$
a , Å	14.794(4)	8.3826(3)	4.5995(14)
b , Å	7.870(2)	10.1380(3)	12.1528(8)
c , Å	7.3246(19)	10.5112(3)	30.851(2)
α , град	90	77.055(1)	90
β , град	90.141(4)	72.810(1)	90
γ , град	90	71.493(1)	90
V , Å ³	852.8(4)	800.84(4)	1724.5(6)
Z	2	2	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.302	1.270	1.288
μ , мм ⁻¹	0.097	0.097	0.096
$F(000)$	356	324	712
θ_{max} /град	25.98	26	26.5
Собрано отражений	7233	6921	6658
Число независимых отражений (R_{int})	1670(0.0243)	3123(0.0166)	6671(0.000)
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0838	0.0400	0.0463
wR_2 (для всех отражений)	0.2129	0.1118	0.0893
Добротность	1.046	1.045	1.029
Остаточные пики электронной плотности, min/max e, Å ³	-0.323/1.141	-0.189/0.156	-0.394/0.299

сталлов ДМ-1,4-ФДЭ, ДМ-1,2-ФДЭ и ДА-1,4-ФДЭ. В молекуле ДМ-1,4-ФДЭ олигомерный блок плоский (рис. 1а). Метакрилатные фрагменты практически перпендикулярны олигомерному блоку (98.2°) и располагаются в *транс*-положениях относительно друг друга. В обоих метакрилатных фрагментах наблюдается статистическая разупорядоченность метильных и метиленовых групп. Вследствие этого расстояние С–С(Ме) (1.448(3), 1.446(4) Å) заметно меньше, а расстояние С=C(CH₂) (1.388(4), 1.387(3) Å) больше типичных значений для одинарной (1.53 Å) и двойной связей (1.32 Å). Остальные расстояния С–С и С–О в ДМ-1,4-ФДЭ лежат в интервале изменения среднестатистических значений для этих связей [16].

В кристалле молекулы ДМ-1,4-ФДЭ упакованы стопками вдоль оси a (рис. 1б). Межмолекулярные расстояния между центрами бензольных

колец олигомерных блоков молекул ДМ-1,4-ФДЭ (фрагментов –CH₂CH₂OC₆H₄ОСН₂СН₂–) в стопке составляет 7.325 Å (рис. 2а). Метакрилатные фрагменты в кристаллической упаковке образуют взаимно перпендикулярные слои (рис. 2б).

Наикратчайшее расстояние между центрами двойных связей метакрилатных фрагментов, находящихся в соседних слоях, составляет 4.568 и 4.634 Å (интервалы I, III и IV на рис. 3 соответственно), а в пределах слоя 4.215 Å (интервал II на рис. 2б). Необходимо отметить, что интервал IV на рис. 2б соответствует расстоянию между центрами связей С=СН₂ и С–СН₃. Однако он является лишь вероятным интервалом между центрами двойных связей вследствие разупорядоченности метильных и метиленовых групп в кристалле ДМ-1,4-ФДЭ.

Сопоставляя строение кристалла ДМ-1,4-ФДЭ со строением ранее исследованного нами

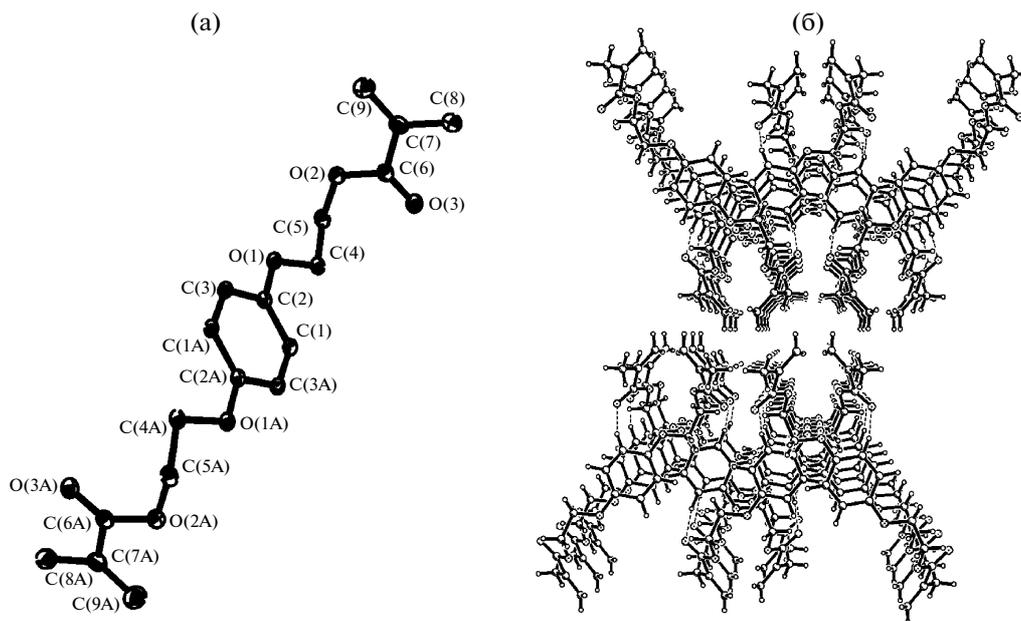


Рис. 1. Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки (б) ДМ-1,4-ФДЭ.

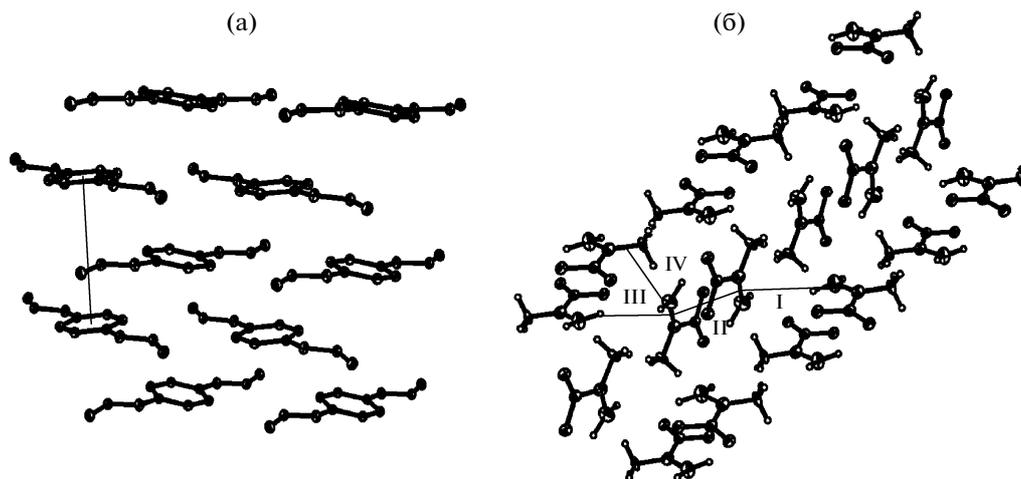


Рис. 2. Расположение олигомерных блоков (а) и метакрилатных фрагментов (б) в кристалле ДМ-1,4-ФДЭ. Цепочка кратчайших расстояний между центрами двойных связей в кристалле ДМ-1,4-ФДЭ: I = III = 4.568 Å, II = 4.215 Å, IV = 4.634 Å.

ДМГХ [8], можно отметить, что введение между бензольным кольцом и метакрилатными группами этокси групп приводит к уменьшению наикратчайших расстояний между центрами двойных связей в метакрилатных фрагментах. В кристалле ДМГХ это расстояние составляет 4.269(4) и 5.282(4) Å, а в кристалле диметакрилата ДМ-1,4-ФДЭ – 4.215 и 4.568 (4.634) Å.

В молекуле ДА-1,4-ФДЭ олигомерный блок не является плоским (рис. 3). Акрилатные фрагменты располагаются в *цис*-положениях относительно бензольного кольца. Двугранные углы между

плоскостями акрилатных фрагментов и бензольным кольцом олигомерного блока молекулы равны 111.6° и 73.8°. Длина связей C=C(CH₂) в акрилатных фрагментах (1.290(3), 1.297(3) Å) близка к типичным значениям для двойной связи (1.32 Å). Остальные расстояния C–C и C–O в молекуле ДА-1,4-ФДЭ также лежат в интервале изменения среднестатистических значений для этих связей. В кристалле молекулы ДА-1,4-ФДЭ упакованы слоями вдоль оси *c* (рис. 4). Межмолекулярные расстояния между центрами бензольных колец

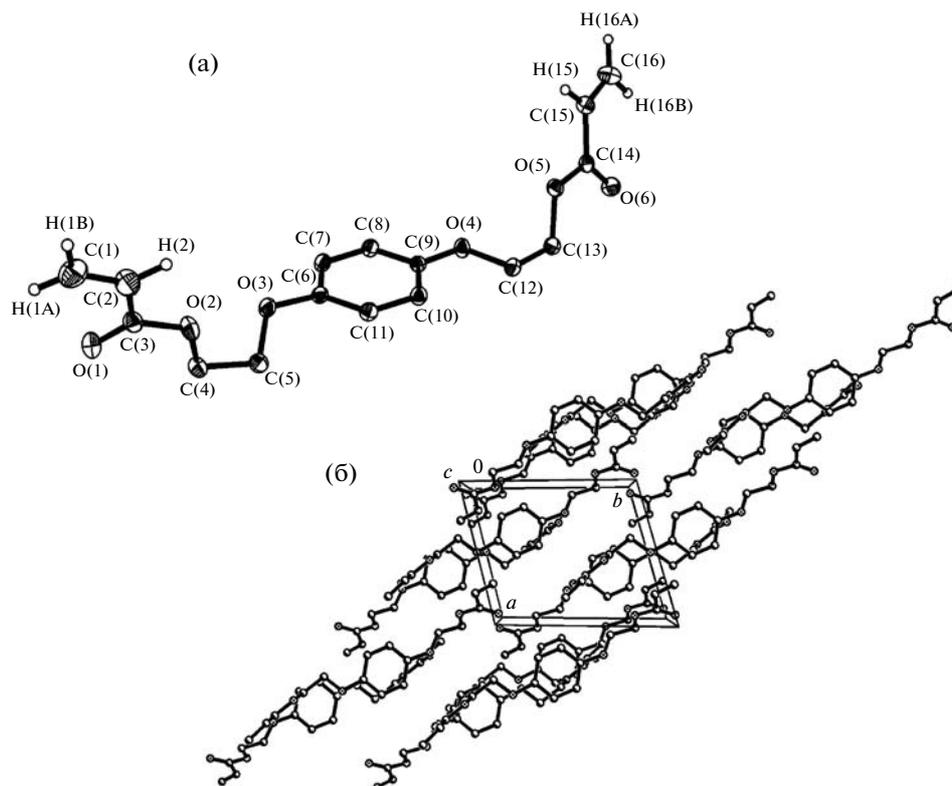


Рис. 3. Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки вдоль оси *c* (б) ДА-1,4-ФДЭ.

олигомерных блоков молекул (фрагментов $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) в стопке 11.343 Å.

Расположение акрилатных фрагментов молекул в соседних стопках таково, что каждый акрилатный фрагмент молекулы входит в состав молекулярной стопки. Наикратчайшие расстояния между центрами двойных связей акрилатных фрагментов составляют 4.867, 3.996 Å и 4.265, 4.139 Å. Аналогичные расстояния для исследованного ранее диакрилата гидрохинона [9] меньше и равны 3.621, 4.865 Å.

В молекуле ДМ-1,2-ФДЭ олигомерный блок практически плоский (рис. 5а). Кроме того, в плоскости олигомерного блока лежит и один из метакрилатных фрагментов (величина двугранного угла между бензольным кольцом и метакрилатным фрагментом 7.4°). Плоскость второго метакрилатного фрагмента практически перпендикулярна плоскости олигомерного блока (80.2°). В этом метакрилатном фрагменте наблюдается статистическая разупорядоченность метильных и метиленовых групп. Остальные расстояния С—С и С—О в молекуле ДМ-1,2-ФДЭ находятся в интервале изменения среднестатистических значений для указанных связей. В кристалле вдоль оси *a* молекулы ДМ-1,2-ФДЭ упакованы изолированными стопками (рис. 5б).

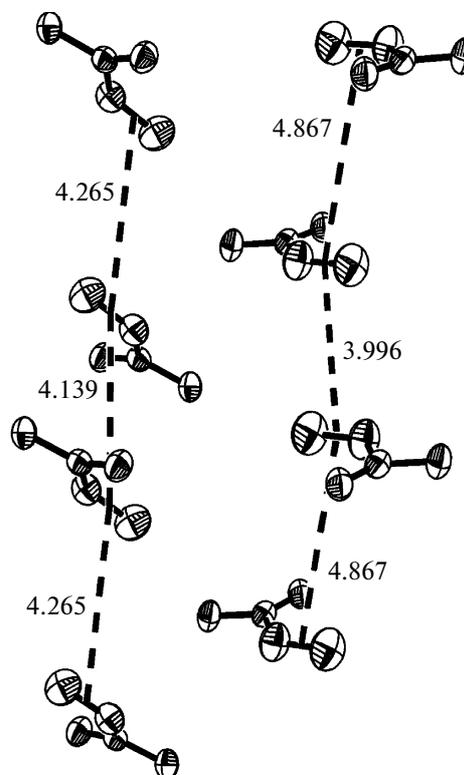


Рис. 4. Цепочки наикратчайших расстояний между центрами двойных связей в кристалле ДА-1,4-ФДЭ (приведены только акрилатные фрагменты).

Межмолекулярные расстояния между центрами бензольных колец олигомерных блоков молекул (фрагментов $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) в стопке 4.599 Å. Наикратчайшие расстояния между центрами двойных связей метакрилатных фрагментов 4.373 и 4.421 Å (рис. 6). Это меньше, чем в кристалле ДМПК [8], где минимальное расстояние между центрами двойных связей метакрилатных фрагментов соседних стопок равно 4.621 Å. Необходимо отметить, что, учитывая статистическую разупорядоченность метильных и метиленовых групп в метакрилатных фрагментах ДМ-1,2-ФДЭ, кратчайшие расстояния между центрами двойных связей лежат в интервалах 4.373–4.896 и 4.421–4.643 Å. Поскольку у каждого из олигомеров имеется своя температура плавления, для получения сопоставимых результатов кинетику полимеризации ДМ-1,4-ФДЭ, ДА-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ изучали с использованием фотохимического инициирования при температурах на 5–7 градусов выше $T_{\text{пл}}$. Механизм фотоиницирования радикальной полимеризации под действием 9,10-фенантренина рассмотрен в работе [17]. Необходимо отметить, что кинетику фотополимеризации всех олигомеров исследовали на воздухе, так как во время вакуумирования расплавов ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ при температуре выше $T_{\text{пл}}$ происходит их самопроизвольная полимеризация. Исследование ди(мет)акрилатов методом ДСК показало, что в атмосфере аргона эффект самопроизвольной термополимеризации возникает при температуре, превышающей $T_{\text{пл}}$ на 4 градуса для ДМ-1,4-ФДЭ и на 8 градусов для ДМ-1,2-ФДЭ (кривые ДСК для исследуемых олигомеров приведены на рис. 7). Для ДА-1,4-ФДЭ данный температурный интервал превышает 20 градусов.

На рис. 8 в координатах приведенная скорость $w/[M]$ –глубина превращения Γ представлены результаты исследований кинетики фотополимеризации олигомеров в расплавах. Приведенная скорость полимеризации – это отношение скорости полимеризации к текущей концентрации мономера. Фактически $w/[M]$ является эффективной константой скорости реакции. На рисунке видно, что кривые фотополимеризации ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ в расплавах имеют типичный колоколообразный характер. Реакционная способность ДМ-1,2-ФДЭ выше, чем ДМ-1,4-ФДЭ: максимальные значения приведенной скорости полимеризации составляют $1.23 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $0.83 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при глубине полимеризации 11 и 40%. Предельная конверсия равна 33% для ДМ-1,4-ФДЭ и 85% для ДМ-1,2-ФДЭ.

Кривая фотополимеризации ДА-1,4-ФДЭ имеет совершенно другой характер. Реакция протекает с низкой скоростью, причем значение

$w/[M]$ достигает своего максимума $\sim 0.1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при $\Gamma = 2\%$ и далее остается постоянным на протяжении всего процесса, предельная глубина полимеризации составляет 80%. Таким образом, максимальное значение приведенной скорости фотополимеризации ДА-1,4-ФДЭ в 7 и 10 раз меньше, чем ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ. Как следует из данных ДСК, изучаемые диметакрилаты обладают большей по сравнению с ДА-1,4-ФДЭ реакционной способностью и при неинициированной термополимеризации. Полученные результаты противоречат известным экспериментальным данным [6, 18] о большей реакционной способности акриловых мономеров по сравнению с метакриловыми. Они также не согласуются с выявленной ранее закономерностью [9], согласно которой высокая реакционная способность в расплавах наблюдается для кристаллизующихся олигомеров с расстоянием между центрами двойных связей соседних акрилатных фрагментов 3.6–3.7 Å. В кристаллах ДМ-1,4-ФДЭ, ДМ-1,2-ФДЭ и ДА-1,4-ФДЭ они составляют 4 Å и более, причем минимальные расстояния именно в кристалле ДА-1,4-ФДЭ. По-видимому, наличие “подходящих” расстояний между двойными связями в кристалле не является достаточным условием для высокой скорости полимеризации олигомера в расплаве. Сравнение полученных кинетических данных с результатами исследований реакционной способности ди(мет)акрилатов гидрохинона и пирокатехина [8, 9] показывает следующее. Уменьшение жесткости молекул диметакрилатов гидрохинона и пирокатехина за счет введения этокси-групп между фениленовым и метакрилатными фрагментами с образованием ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ приводит к росту в 10 раз и более величины максимальной приведенной скорости фотополимеризации олигомеров в расплавах. Также существенно увеличивается предельная конверсия олигомеров, которая для ДМГХ и ДМПК составляет только 10 и 22%. Необходимо отметить, что предельная конверсия ДМ-1,2-ФДЭ в 3–8 раз превышает соответствующие величины для всех полученных и исследованных нами кристаллизующихся диметакрилатов [8]. В то же время для ДА-1,4-ФДЭ максимум $w/[M]$ почти в 4 раза ниже, чем у диакрилата гидрохинона, хотя предельная конверсия у последнего меньше и равна 45% [9].

Объяснение наблюдаемых различий реакционной способности ДА-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ может быть найдено при анализе особенностей строения молекулярных кристаллов этих соединений. В ДА-1,4-ФДЭ, как было отмечено выше (рис. 3б), молекулы образуют слои вдоль оси c . В слое молекулы ДА-1,4-ФДЭ упакованы так, что акрилатные фрагменты расположены двойными связями во внутрь слоя (рис. 9). Вероятно, при

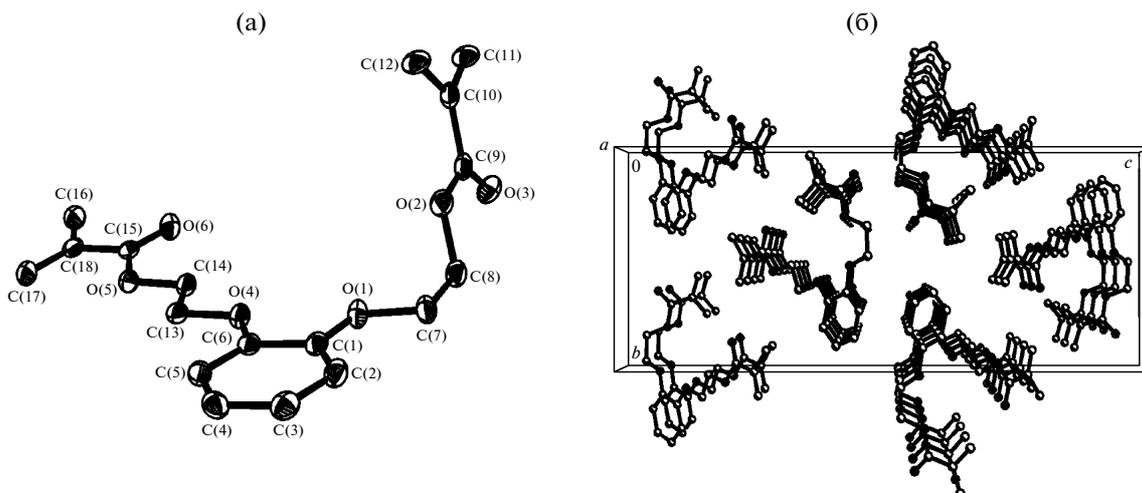


Рис. 5. Молекулярное строение (а) и фрагмент кристаллической упаковки вдоль оси *a* (б) ДМ-1,2-ФДЭ.

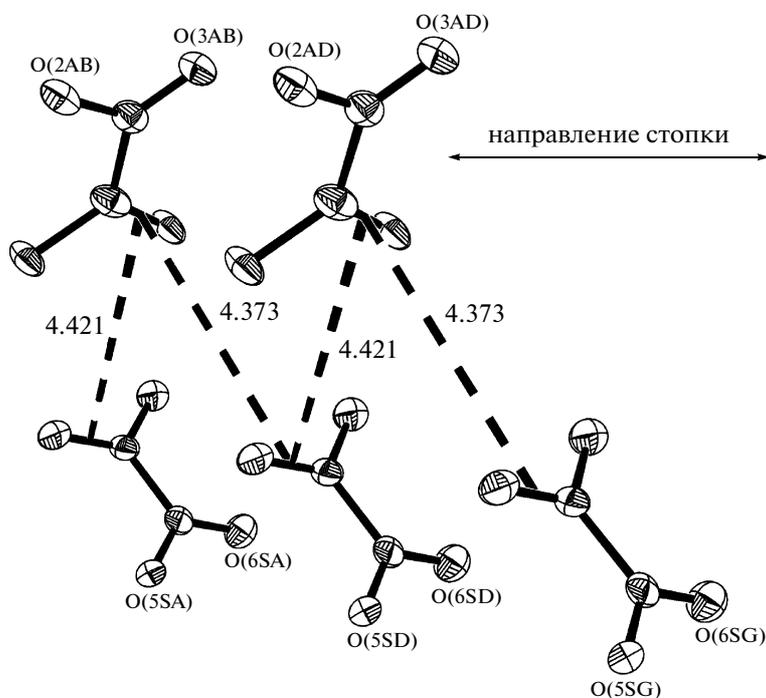


Рис. 6. Цепочка кратчайших расстояний между центрами двойных связей в кристалле ДМ-1,2-ФДЭ (приведены метакрилатные фрагменты молекул).

плавлении кристаллы ДА-1,4-ФДЭ разрушаются по межслоевому пространству, и это способствует образованию кинетически неактивных ассоциатов в виде совокупности слоев. В пределах слоя молекулы ДА-1,4-ФДЭ участвуют в ван-дер-ваальсовых взаимодействиях с соседними молекулами не только в двух направлениях, задающих плоскость слоя, но и (частично) в третьем направлении, так как слой имеет “толщину” в две молекулы олигомера. В отличие от ДА-1,4-ФДЭ разрушение при плавлении кристаллов ДМ-1,2-ФДЭ

по межслоевому пространству должно приводить к образованию ассоциатов в виде набора “стержнеобразных” структур, каждая из которых представляет собой изолированную стопку кристалла ДМ-1,2-ФДЭ. Очевидно, что устроенные таким образом ассоциаты являются менее термически устойчивыми, вследствие чего степень ассоциации в расплаве молекул ДМ-1,2-ФДЭ должна быть заметно ниже по сравнению с молекулами ДА-1,4-ФДЭ.

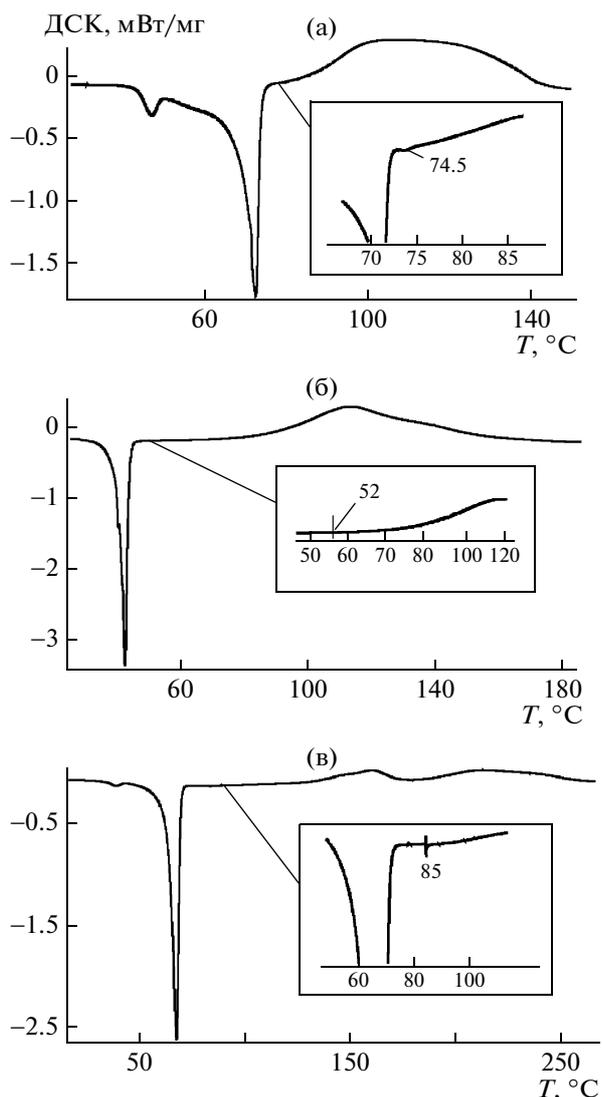


Рис. 7. Кривые ДСК ДМ-1,4-ФДЭ (а), ДМ-1,2-ФДЭ (б) и ДА-1,4-ФДЭ (в). Аргон; скорость нагревания 5 град/мин.

Поскольку в обоих случаях ассоциация является кинетически “неблагоприятной”, реакционная способность ДМ-1,2-ФДЭ должна быть выше по сравнению с ДА-1,4-ФДЭ. Именно это и наблюдается экспериментально. Таким образом, реакционная способность кристаллизующихся ди(мет)акрилатов в расплавах определяется по меньшей мере двумя характеристиками кристаллической упаковки олигомеров: расстоянием между центрами двойных связей соседних (мет)акрилатных фрагментов и энергией, требуемой для разрушения кристаллической решетки. К сожалению, попытка оценить данную величину по энтальпии сублимации исследуемых олигомеров оказалась неудачной; в условиях эксперимента происходит полимеризация олигомеров на поверхности кристаллов, что исключает сублима-

цию молекул олигомеров. Мы считаем, что расстояние между центрами двойных связей соседних (мет)акрилатных фрагментов – необходимое условие протекания полимеризации, тогда как разрушение кинетически “неблагоприятной” упаковки молекул в ассоциате есть достаточное условие для эффективной полимеризации системы.

Как уже говорилось, интерес к строению и свойствам кристаллического ДМ-1,2-ФДЭ определяется тем, что он является структурным аналогом жидкого диметакрилата ТГМ-3 (одного из наиболее исследованных и востребованных на практике диметакрилатов). Из кривых фотополимеризации ДМ-1,2-ФДЭ и ТГМ-3 следует, что оба олигомера обладают приблизительно одинаковой реакционной способностью в массе (рис. 10). В обоих случаях кривые $w/[M] = f(\Gamma)$ колоколообразные, максимальные величины $w/[M]$ достигаются в интервале конверсий 30–40% и составляют $1.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $1.2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для ТГМ-3 и ДМ-1,2-ФДЭ соответственно; процесс фотополимеризации завершается при глубинах полимеризации около 80%.

Ранее нами было показано, что на кинетику фотополимеризации ТГМ-3 и диметакрилата полиэтиленгликоля 400 (ДМ ПЭГ 400 – смесь диметакрилатов, олигомерные блоки которых содержат 7 и 8 оксиэтиленовых фрагментов) влияют добавки ионных жидкостей на основе катионов имидазолия и фосфония [7].

Наибольший эффект наблюдается в присутствии $[\text{bmim}]\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ и $[(\text{C}_6\text{H}_9)_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{P}]\text{Cl}$. Полимеризация ДМ ПЭГ 400 подавляется добавкой $[\text{bmim}]\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ и ускоряется в присутствии $[(\text{C}_6\text{H}_9)_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{P}]\text{Cl}$. Добавка этих ионных жидкостей к ТГМ-3 ускоряет его полимеризацию. Ионные жидкости являются структурированными средами. Установлено [19], что взаимная ориентация молекул солей 1,3-ди(α -метилбензил)имидазолия в кристаллах, характеризующаяся определенным набором межмолекулярных водородных связей, сохраняется в расплавах и органических растворах данных солей. Следовательно, и в среде диметакрилового олигомера молекулы ионной жидкости могут образовывать свои ассоциативные структуры. Тогда в зависимости от “комплементарности” молекулярных упаковок ассоциатов ионной жидкости и олигомера будет происходить либо разрушение ассоциатов олигомера, либо наоборот, увеличение степени ассоциации. Если упаковка молекул олигомера кинетически “неблагоприятна”, то ее разрушение должно приводить к ускорению полимеризации. Как видно на рис. 10, “отклик” кинетики фотополимеризации жидкого ТГМ-3 и кристаллизующегося ДМ-1,2-ФДЭ на добавле-

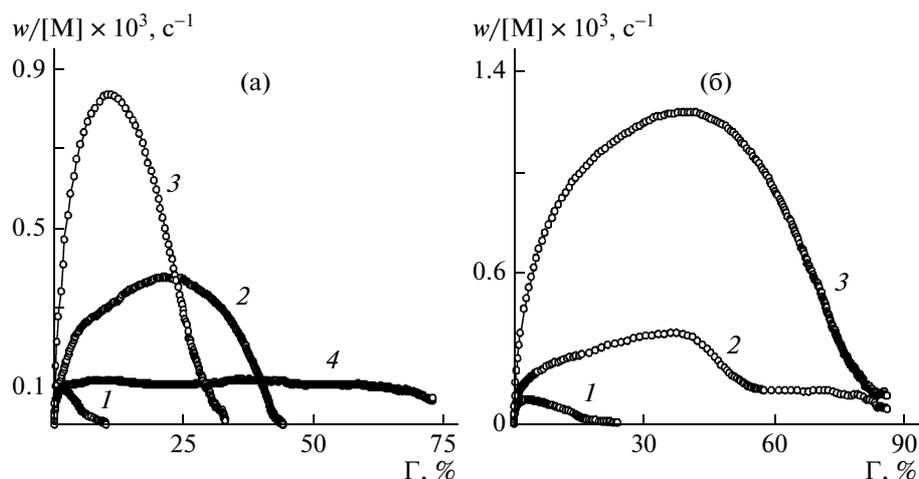


Рис. 8. Фотополимеризация ДМГХ (1), ДАГХ (2), ДМ-1,4-ФДЭ (3), ДА-1,4-ФДЭ (4) (а) и ДМПК (1), ДАПК (2), ДМ-1,2-ФДЭ (3) (б) в присутствии 0.2 мас. % 9, 10-фенантренина в расплавах вблизи $T_{пл}$ (77, 70 и 47°С для ДМ-1,4-ФДЭ, ДА-1,4-ФДЭ, ДМ-1,2-ФДЭ соответственно). Видимый свет, $I = 40$ кЛк. 1 и 2 – полимеризация в вакууме, 3 и 4 – на воздухе. Данные по ДМГХ и ДМПК взяты из работы [8], ДАГХ и ДАПК – из работы [9].

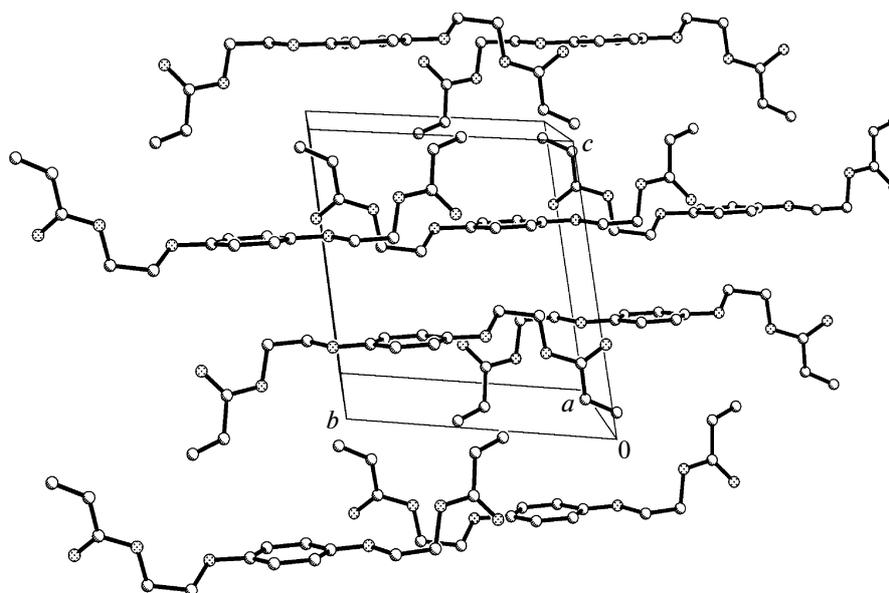


Рис. 9. Фрагмент кристаллической упаковки ДА-1,2-ФДЭ вдоль оси b .

ние ионных жидкостей совпадает как по направлению, так и по величине. В обоих случаях максимальная приведенная скорость полимеризации достигает значений $(26-28) \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; предельная конверсия олигомеров также возрастает: 80–90% для ТГМ-3 и около 100% для ДМ-1,2-ФДЭ. Можно полагать, что в жидком ТГМ-3 имеются относительно устойчивые молекулярные ассоциаты, в которых взаимная ориентация молекул олигомера близка к молекулярной упаковке в кристалле ДМ-1,2-ФДЭ. Легкость разрушения такой упаковки предопределяет низкую степень молекулярной ассоциации и соответственно высокую

реакционную способность ТГМ-3. На рис. 10 также приведена кривая фотополимеризации диакрилата триэтиленгликоля (кривая 4). Видно, что максимальная приведенная скорость полимеризации ТГА-3 почти в 2 раза больше, чем ТГМ-3. Такой результат соответствует представлениям об экранирующем эффекте метильной группы метакрилатного фрагмента при атаке двойной связи радикалом роста, следствием чего является меньшая реакционная способность метакрилатов по сравнению с акрилатами [6]. В то же время эти данные еще раз подчеркивают аномальность поведения ДА-1,4-ФДЭ в реакции фотополимери-

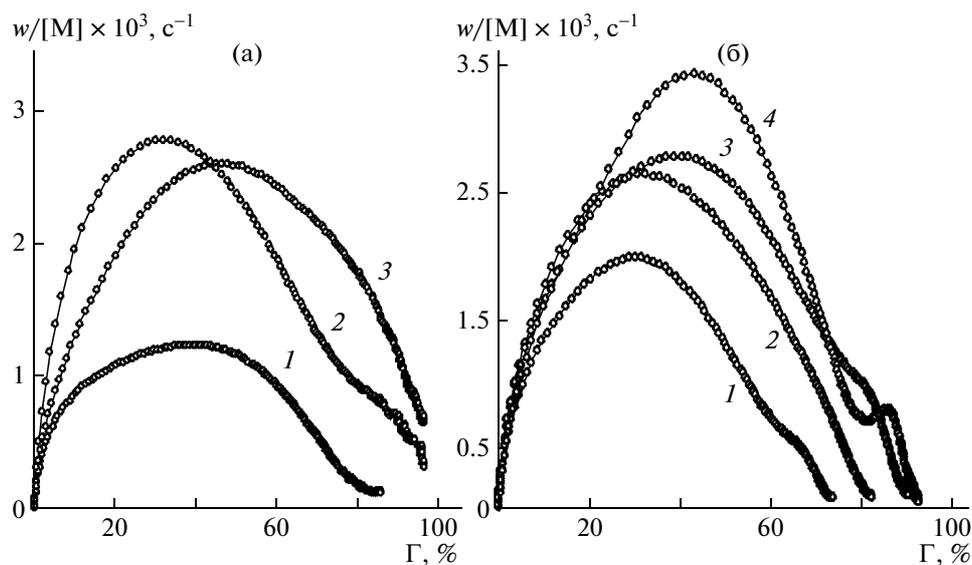


Рис. 10. Фотополимеризация ДМ-1,2-ФДЭ (а), ТГМ-3 (б) в массе (1) и в присутствии 10 мас. % $[(C_6H_9)_3C_{14}H_{29}P]Cl$ (2), а также $[bmim]N(CF_3SO_2)_2$ (3) и ТГА-3 в массе (4) в присутствии 0.2 мас. % 9,10-фенантренина. Видимый свет, $I = 40$ кЛк. ДМ-1,2-ФДЭ: воздух, $T = 47^\circ C$. ТГМ-3 и ТГА-3: вакуум, $T = 22^\circ C$.

зации в расплаве по сравнению с другими кристаллизующимися олигомерами сходного строения ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ.

Таким образом, введение между бензольным кольцом и метакрилатными группами диметакрилатов гидрохинона и пирокатехина этокси-групп и переход к ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ приводит к уменьшению кратчайших расстояний между центрами двойных связей в метакрилатных фрагментах в молекулярных кристаллах этих олигомеров. Вместе с увеличением олигомерного блока олигомеров наблюдается существенный рост реакционной способности диметакрилатов ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ в расплавах. Это проявляется в эффекте самопроизвольной полимеризации олигомеров при температурах, всего на несколько градусов превышающих $T_{пл}$, и в значительном (по сравнению с ДМГХ и ДМПК) увеличении скорости и глубины фотополимеризации ДМ-1,4-ФДЭ и ДМ-1,2-ФДЭ в массе. По реакционной способности при фотополимеризации в массе и в присутствии ионных жидкостей кристаллизующийся ДМ-1,2-ФДЭ близок к его структурному аналогу жидкому ТГМ-3. Можно предположить, что в жидком ТГМ-3 часть молекул образует кинетически «неблагоприятные» ассоциаты, строение которых аналогично упаковке молекул в кристалле ДМ-1,2-ФДЭ. В то же время ДА-1,4-ФДЭ обладает очень низкой реакционной способностью в реакции фотополимеризации в расплаве и значительно меньшей по сравнению с диакрилатом гидрохинона. Такое поведение ДА-1,4-ФДЭ может быть связано с особенностями строения его молекулярного кри-

сталла, если предположить, что в расплаве молекулы олигомера образуют ассоциаты, воспроизводящие упаковку молекул в кристалле.

Авторы выражают благодарность проф. Алану Робертсону и компании Cytec Canada Inc. за предоставление для исследований тригексилдодecilфосфоний хлорида в качестве ионной жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Творогов Н.Н., Королев Г.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. № 5. С. 1073.
2. Альфред Анисимович Берлин. Избранные труды. Воспоминания современников / Под ред. Ал.Ал. Берлина, С.М. Межиковского, Б.И. Западниного. М.: Наука, 2002. С. 52.
3. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
4. Королев Г.В., Перепелицина Е.О. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 488.
5. Королев Г.В., Кутраков А.В., Ильин А.А., М.М. Могилевич, Березин М.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 5. С. 21.
6. Королев Г.В., Могилевич М.М., Ильин А.А. Ассоциация жидких органических соединений. М.: Мир, 2002.
7. Chesnokov S.A., Zakharina M.Yu., Shaplov A.S., Chechet Y.V., Lozinskaya E.I., Mel'nik O.A., Vygodskii Y.S., Abakumov G.A. // Polym. Int. 2008. V. 57. P. 538.
8. Чесноков С.А., Фукин Г.К., Чечет Ю.В., Мамышева О.Н., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 6. С. 945.

9. Чесноков С.А., Захарина М.Ю., Фукин Г.К., Мамышева О.Н., Чечет Ю.В., Абакумов Г.А. // Высокомолекуляр. соед. А. 2009. Т. 51. № 9. С. 1615.
10. Labana S.S. // J. Macromol. Sci. 1974. V. 611. №. 2. P. 301.
11. Wassercheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley, 2003.
12. Forsyth S., Golding J., MacFarlane D.R., Forsyth M. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 10–11. P. 1753.
13. Sheldrick G.M. TWINABS, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program for Twinning Crystals, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA. 2008
14. Арулин В.И., Ефимов Л.И. // Тр. по химии и хим. технологии. 1970. Вып. 2. С. 74.
15. Andrzejewska E., Linden L., Rabek J.F. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V.199. № 3. P. 441.
16. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1987. №. 12. P. 1.
17. Patai S. The Chemistry of the Quinonoid Compounds. London; New York; Sydney; Toronto: Wiley, 1974.
18. Jimenez Z., Bounds Ch., Hoyle Ch., Lowe A., Zhou H., Pojman J. // J. Polym.Sci., Polym. Chem. A. 2007. V. 45. № 14. P. 3009.
19. Consorti C.S., Soares P.A.Z., de Souza R.F., Burrow R.A., Farrar D.H., Lough A.J., Loh W., da Silva L.H.M., Dupont J. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 10. P. 4341.

УДК 541(64+14):542.952

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВ НА ФОТОИНИЦИИРОВАННУЮ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

© 2010 г. Н. Н. Сигаева*, Е. М. Захарова*, Р. Н. Гарифуллин**,
Г. В. Утяшева*, С. В. Колесов*

*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии Уфимского научного центра РАН
450054 Уфа, пр. Октября, 71

**Башкирский государственный университет
450054 Уфа, ул. Фрунзе, 9

Поступила в редакцию 31.03.2009 г.

Принята в печать 11.08.2009 г.

Изучены особенности фотоиницированной постполимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии металлоценов. Показано, что после кратковременного УФ-облучения полимеризация виниловых мономеров в присутствии металлоценов продолжается в темновом режиме до образования полимерных стекол. Процесс протекает как безобрывная комплексно-радикальная полимеризация.

ВВЕДЕНИЕ

Изучению металлокомплексного (в том числе металлоценового) катализа процессов радикальной полимеризации в последнее время уделяется большое внимание [1–8]. Однако подавляющее большинство работ касается вещественно инициированной полимеризации. Значительно меньше внимания исследователи уделяют фотоиницированным процессам полимеризации. В то же время получение таких данных представляется важным с точки зрения установления механизма комплексно-радикальной полимеризации в присутствии металлоценов. Отметим, что только в отсутствие вещественного инициатора удается непосредственно наблюдать такую особенность “металлокомплексных” полимеризационных систем, как безобрывность процесса полимеризации.

Цель настоящей работы – исследование кинетических особенностей фотоиницированной постполимеризации виниловых мономеров (стирола и метилметакрилата) в присутствии металлоценов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию проводили в массе при 298, 333 и 343 ± 0.05 К. Мономеры очищали от стабилизатора встряхиванием с 10%-ным раствором КОН, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над CaCl_2 и дважды перегоняли в вакууме [9]. Кинетику полимеризации изучали dilatометрическим методом. Реакционную смесь в ди-

латометре вакуумировали до остаточного давления менее 1.33 Па, затворная жидкость – перегнаный под вакуумом глицерин. Для проведения инициируемой УФ-облучением фотополимеризации использовали dilatометры с плоскопараллельными стенками из молибденового стекла, пропускающего часть УФ-излучения ($\lambda_{\text{макс}} = 365$ нм). Источник УФ-излучения – лампа ПРК-2. Методика dilatометрического исследования кинетики полимеризации подробно описана в работе [10].

Использовали коммерческие продукты дициклопентадиенилжелеза, дициклопентадиенилтиандихлорид и дициклопентадиенилциркондихлорид фирмы “Aldrich” (США).

Молекулярные характеристики ПС оценивали методом ГПХ на гель-хроматографе марки “Waters Alliance APC 2000 Systems” при температуре 30°C и скорости потока растворителя 1 мл/мин. Элюентом служил толуол. Калибровку трех стирогелевых колонок (НТ-3, НТ-4 и НТ-6) проводили по ПС стандартам с узким ММР ($M_w/M_n \leq 1.2$), используя универсальную зависимость Бенауа [11] и уравнение, связывающее молекулярную массу ПС с характеристической вязкостью в толуоле [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие металлоценов значительно ускоряет фотополимеризацию виниловых мономеров (рис. 1, 2). В зависимости от природы мономера и используемого металлоцена в той или иной степени растет начальная скорость полимеризации и изменяется общий вид кинетических кривых, в

E-mail: gip@anrb.ru (Сигаева Наталья Николаевна).

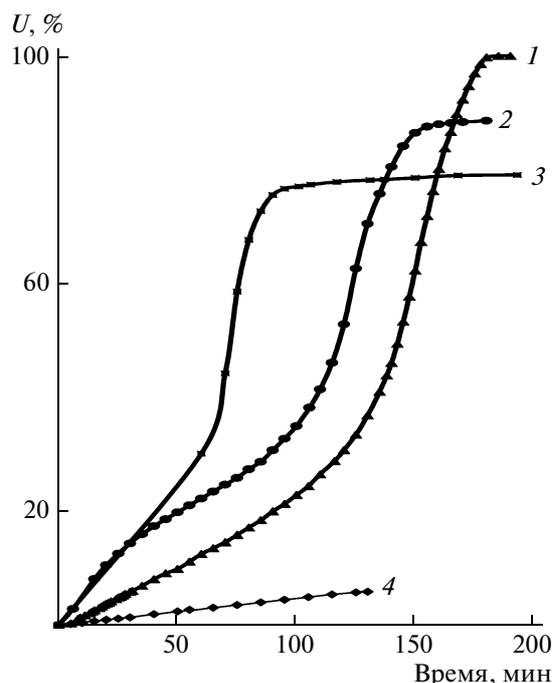


Рис. 1. Кинетические кривые фотополимеризации метилметакрилата, инициированной УФ-облучением, $\lambda = 365$ нм, $T = 333$ К в присутствии Sr_2Fe (1), Sr_2ZrCl_2 (2), Sr_2TiCl_2 (3), без металлоцена (4). $[\text{Металлоцен}] = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л. Здесь и на рис. 2–4 U – конверсия мономера.

том числе и время наступления гелевого эффекта. Это связано с тем, что металлоцены под действием УФ-облучения способны переходить из синглетного в возбужденное триплетное состояние и, следовательно, сенсibilизировать фотохимические реакции [13, 14]. Увеличение концентрации металлоцена приводит к росту начальной скорости полимеризации и влияет на время наступления гелевого эффекта (рис. 2). Вероятно, в режиме постоянного фотооблучения образуются как свободные радикалы в результате фотоиницирования, так и комплексно связанные радикалы с металлоценом. Кроме того, металлоцен, проявляя свойства сенсibilизатора, может облегчать процесс распада мономера под действием УФ-облучения и таким образом способствовать формированию дополнительных активных центров. Понятно, что два последних процесса зависят от природы используемого металлоцена. Полимеризация протекает в основном на свободных радикалах.

Наиболее значительная особенность фотополимеризации виниловых мономеров в присутствии металлоценов состоит в эффекте длительной постполимеризации, наблюдающегося после прекращения УФ-облучения.

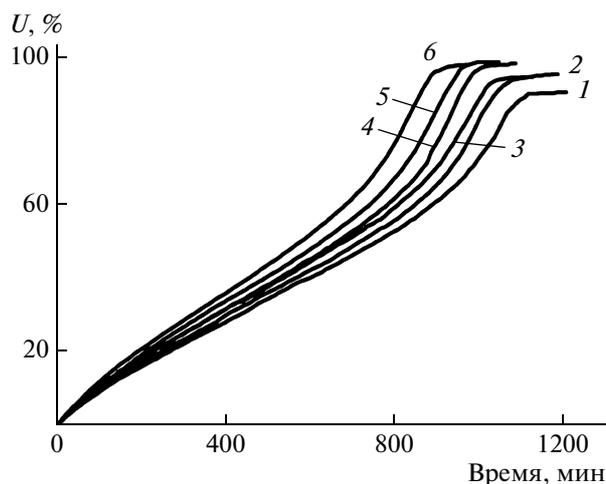


Рис. 2. Кинетические кривые фотополимеризации стирола, инициированной УФ-облучением, $\lambda = 365$ нм, $T = 343$ К в присутствии Sr_2Fe . $[\text{Sr}_2\text{Fe}] \times 10^{-3} = 0$ (1), 1.0 (2), 1.5 (3), 2.0 (4), 3.0 (5) и 3.5 моль/л (6).

Ранее [15] постэффект в полимеризации метилметакрилата, инициированной фотоинициатором – дибензоилом, наблюдали лишь при достижении глубоких степеней конверсии мономера (40–60%). Постполимеризацию связывали с затуханием бимолекулярного обрыва растущих макрорадикалов и только мономолекулярным обрывом цепей. Это было обусловлено физическим исключением радикалов роста из сферы доступности для других макрорадикалов за счет резкого повышения вязкости системы при глубоких степенях превращения мономера. В результате в системе накапливались негибнущие макрорадикалы, что и послужило причиной постэффекта, проявлявшегося в том, что после прекращения фотоиницирования скорость полимеризации не снижалась до нуля, а уменьшалась до некоторого постоянного значения.

В отличие от постэффекта, описанного в работе [15], в присутствии металлоценов уже после кратковременного (в течение 5 мин) УФ-облучения реакция продолжается практически до полного расхода мономера и образования стеклообразной массы полимера (рис. 3). В аналогичных условиях без металлоцена полимеризация метилметакрилата или стирола после кратковременного облучения (5 мин) быстро прекращается. Кроме того, полимер, полученный при фотоиницированной постполимеризации в присутствии металлоценов, обладает свойствами макроинициатора и способен инициировать полимеризацию новой порции мономера без какого-либо дополнительного инициирования (например, УФ-облучения), просто при растворении в мономере. Поскольку без металлоцена полимеризация быстро прекращается, это свидетельствует о том,

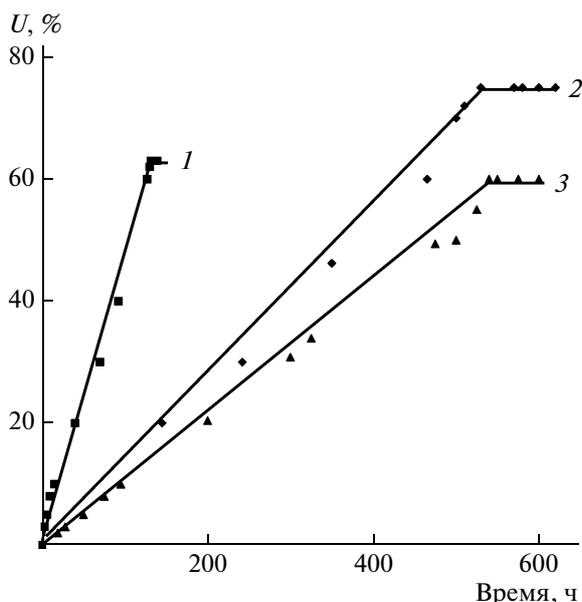


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии Cp_2Fe (1), Cp_2TiCl_2 (2) и Cp_2ZrCl_2 (3) после УФ-облучения в течение 5 мин. $T = 298 \text{ K}$, $[\text{металлоцен}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$.

что при постполимеризации доля свободных радикалов падает очень быстро из-за реакции обрыва цепи, и полимеризация протекает в основном на комплексно связанных радикалах. Природа металлоцена влияет на скорость постполимеризации, так как при этом меняется интенсивность образования комплексно связанных центров и их реакционная способность.

При последовательных актах УФ-облучения скорость полимеризации в последующих периодах “темновой” постполимеризации увеличивается (рис. 4). На кинетической кривой можно выделить характерные участки. С момента включения облучения быстро устанавливается скорость, соответствующая фотоиницируемой полимеризации, а после прекращения фотоиницирования процесс в течение некоторого времени замедляется вплоть до установления постоянного значения скорости “темновой” постполимеризации, которое сохраняется до начала следующего периода облучения.

Все это свидетельствует о формировании в фотоиницированном процессе “живущих” радикальных активных центров полимеризации. Образование “живущих” активных центров при конверсиях ~1% не может быть связано с уменьшением роли квадратичного обрыва цепи за счет роста вязкости полимеризационной системы, как описано в работе [15]. Кроме того, поскольку “живущие” активные центры в ходе процесса не расходуются, их концентрация в полимеризационной системе ступенчато увеличивается, что и

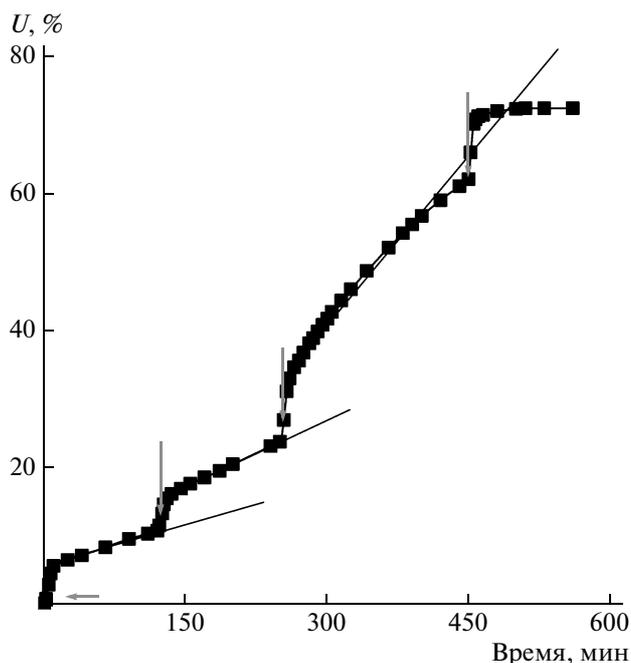


Рис. 4. Фотоиницированная постполимеризация метилметакрилата в присутствии Cp_2TiCl_2 с “дробным” облучением по 10 мин. $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$, $T = 333 \text{ K}$.

является причиной повышения скорости постполимеризации при последовательных актах УФ-облучения.

Роль металлоцена в формировании активных центров роста цепи, несомненно, связана с переходом молекулы металлоцена в возбужденное триплетное состояние под действием УФ-облучения [13, 14]:



Согласно результатам расчета [16], ΔE такого процесса составляет 147.9 кДж/моль. Энергия УФ-излучения более 300 кДж/моль. Можно считать, что часть молекул ферроцена способна перейти в триплетное возбужденное состояние, что делает возможным их взаимодействие с радикалами роста и формирование комплексно связанных радикалов роста цепи, которые и ведут полимеризацию после прекращения облучения.

Кинетические данные находятся в согласии с конверсионными зависимостями молекулярных характеристик полимеров, полученных постполимеризацией в присутствии металлоценов. С увеличением конверсии мономера ММ растет, причем зависимость M_n от конверсии носит линейный характер, например, для полистирола (рис. 5). Это является одним из свидетельств протекания безобрывной полимеризации. Однако значения M_w/M_n несколько превышают степень полидисперсности, характерную для “живой” по-

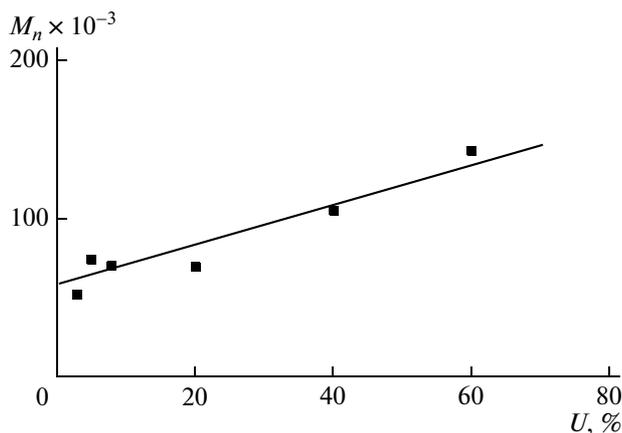


Рис. 5. Конверсионная зависимость M_n полистирола, полученного постполимеризацией в присутствии Cr_2TiCl_2 . Здесь и на рис. 6–8 продолжительность УФ-облучения – 5 мин, $T = 298 \text{ K}$, $[\text{Cr}_2\text{TiCl}_2] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ моль/л}$.

лимеризации ($M_w/M_n \sim 1$). Видно (рис. 6), что отношение M_w/M_n хотя и уменьшается с увеличением конверсии мономера, но остается не менее двух.

Причина расширения кривых ММР при радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии металлоценов – кинетическая неоднородность активных центров [17, 18]. Очевидно, что и в описываемом случае безобрывной постполимеризации значения $M_w/M_n \geq 2$ также указывают на кинетическую неоднородность полимеризации. “Живая” полимеризация с отсутствием кинетического обрыва, как следует из представленных данных, должна протекать на активных центрах, формирующих фракцию полимера с узким ММР, описываемым функцией Пуассона. Расширение ММР ($M_w/M_n \geq 1$) свидетельствует о наличии других типов активных центров, по крайней мере еще одного типа центров, образующих фракцию полимера, ММР которого описывается распределением Флори–Шульца. Возможной причиной формирования наиболее вероятного ММР может быть процесс передачи цепи на мономер, при котором ограничение материальной цепи не сопровождается кинетической гибелью центров полимеризации. Соответственно суммарное ММР полимера можно представить суперпозицией наиболее вероятного распределения Флори–Шульца и распределения Пуассона.

Для узкого полимеризационного инкремента дифференциальное распределение “мертвых цепей” по молекулярной массе $q_g(M)$ описывается наиболее вероятным распределением Флори–Шульца [19]:

$$q_g(M) = \beta \exp(-\beta M) \quad (1)$$

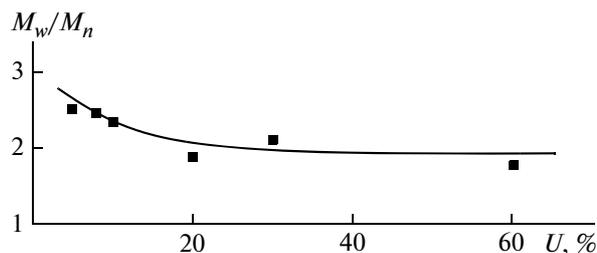


Рис. 6. Конверсионная зависимость M_w/M_n полистирола, полученного постполимеризацией в присутствии Cr_2TiCl_2 .

Здесь β – величина, обратная M_n , характеризующая вероятность обрыва цепи. При скорости роста полимерной цепи r_p и суммарной скорости обрыва цепи r_o , $\beta = (1/m)(r_o/r_p)$ (m – ММ мономера).

Если активные центры различаются по вероятностям обрыва цепи, ММР полимера определяется выражением [19]

$$q_w(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\beta) M \beta^2 \exp(-\beta M) d\beta \quad (2)$$

Выражение (2) можно рассматривать как уравнение, позволяющее оценить распределение активных центров $\varphi(\beta)$. Для решения этого уравнения удобно перейти к новым переменным $x = \ln(M)$, $s = \ln \beta$, $U_\delta(x) = q_w(M)$, тогда выражение (2) можно представить в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(x, s) Z(s) ds = U_\delta(x), \quad (3)$$

где $K(x, s) = \exp(s + x - \exp(s + x))$ – ядро интегрального уравнения (3), а $Z(s) = \varphi(\exp(s)) \exp(2s)$.

В работах [18, 20], касающихся оценки полицентровости ионно-координационных каталитических систем, принималось, что активные центры, хотя и отличаются кинетическими параметрами (константами скорости реакций роста и ограничения цепи, концентрацией активных центров), но каждый тип активных центров участвует во всех элементарных стадиях и производит соответствующие фракции полимера, ММР которых описывается распределением Флори–Шульца. Суммарное ММР является суперпозицией распределений, получаемых на каждом типе активных центров. Однако в случае задачи, рассматриваемой в настоящей работе, активные центры производят фракции полимера, ММР которых описывается разными законами распределения.

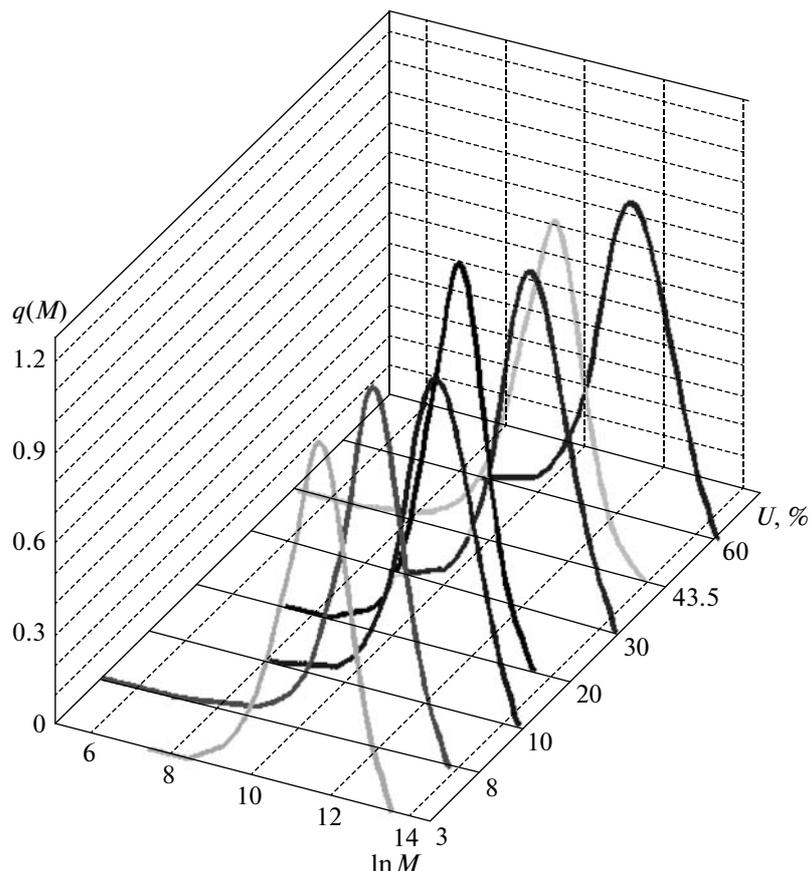


Рис. 7. Кривые ММР полистирола, полученного постполимеризацией в присутствии Cr_2TiCl_2 .

Экспериментально полученные кривые ММР должны аппроксимироваться комбинацией распределений Пуассона и Флори–Шульца, и уравнение Фредгольма будет иметь вид

$$U(M) = \int_0^{\infty} K_1(M, x) \Phi_1(x) dx + \int_0^{\infty} K_2(M, x) \Phi_2(x) dx \quad (4)$$

Здесь $U(M)$ – экспериментально определенное ММР, K_1, K_2 – различные ядра (в данном случае Флори–Шульца и Пуассона), $\Phi_1(x), \Phi_2(x)$ – распределение активных центров. Такая задача имеет бесконечно много решений. Поэтому для нахождения распределений активных центров необходимо привлекать дополнительную информацию. В данной работе предлагается использовать следующий подход: функции $\Phi_1(x), \Phi_2(x)$ находятся в виде дельта-функций Дирака, т.е. $\Phi_i(x) = a_i \delta(x - x_i)$, где a_i, x_i – константы.

Для определения параметров указанных распределений требуется решить задачу

$$q_w(M) = a_1 f_1(M, b_1) + a_2 f_2(M, b_2), \quad (5)$$

где $q_w(M)$ – экспериментально определенное ММР, a_1, a_2 – амплитуды, b_1, b_2 – параметры, $f_1(M, b_1), f_2(M, b_2)$ – функции распределений Пуассона и Шульца–Флори соответственно:

$$f_1(M, b_1) = \frac{M b_1^{M/M_r - 1}}{e^{b_1} \Gamma(M/M_r)}, \quad f_2(M, b_2) = M b_2^2 e^{-M b_2} \quad (6)$$

Неизвестные параметры находили с помощью составленной эффективной программы, при этом необходимо было минимизировать нелинейный функционал

$$f(a, b) = |U(M) - a_1 f_1(M, b_1) - a_2 f_2(M, b_2)|^2 \quad (7)$$

при введении дополнительных условий: $a_1, a_2 \geq 0$, $a_1 + a_2 = 1$.

Поскольку расчет проводится на основании кривых ММР, полученных методом ГПХ, целесообразно переписать функции f_1, f_2 в логарифмических переменных. Для этого нужно произвести замену: $x = \ln M$, тогда функции примут вид

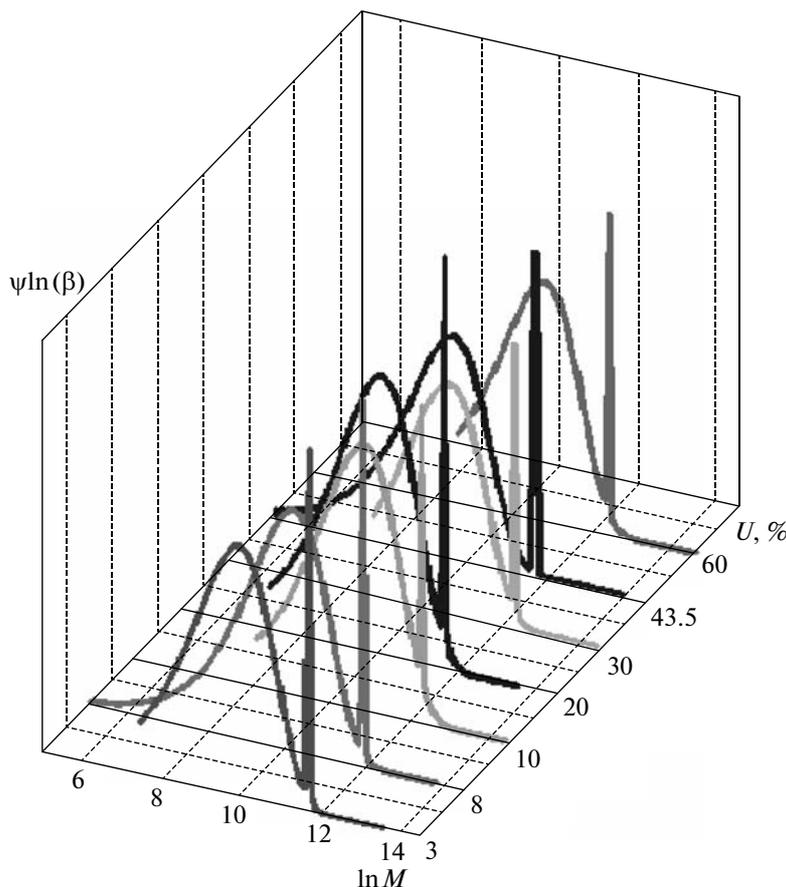


Рис. 8. Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров при постполимеризации стирола в присутствии Cr_2TiCl_2 .

$$f_1(x, b_1) = \exp(x + \ln(b_1))(\exp(x)/M_r - 1) - b_1 - \ln \Gamma(\exp(x)/M_r), \quad (8)$$

$$f_2(x, b_2) = b_2^2 \exp(x - b_2 \exp(x)).$$

Здесь первая функция переписана в виде, позволяющем исключить накопление ошибок переполнения.

Очевидно, что уравнение (8) нельзя решить точно. Его решение сводится к поиску минимума функционала:

$$F(a_1, a_2, b_1, b_2) = \sum_{i=1}^n a_1 f_1(x_i, b_1) + a_2 f_2(x_i, b_2) - q_w(x_i)^2 \quad (9)$$

(x_i — точки, в которых определялись кривые ММР).

Чтобы найти коэффициенты a_1, a_2, b_1, b_2 , использован метод координатного спуска, для минимизации по переменным b_1, b_2 применен метод Ньютона, по переменным a_1, a_2 задача решается в явном виде.

Начальные приближения для b_1, b_2 определяются пользователем программы, далее находятся a_1, a_2 из системы линейных уравнений

$$\frac{\partial}{\partial a_1} F(a_1, a_2, b_1, b_2) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial a_2} F(a_1, a_2, b_1, b_2) = 0 \quad (10)$$

Задача минимизации решается методом координатного спуска. Каждое приближение определяется следующим образом. Сначала вычисляются значения b_1 , затем b_2 , и на последнем шаге система (10) позволяет получить значения амплитуд. Эта процедура повторяется до тех пор, пока разница между предыдущим и новым приближением не станет пренебрежимо мала.

На основании изложенного выше написана программа расчета распределений по кинетической неоднородности. Расчеты проводили, используя найденные экспериментально кривые ММР (рис. 7). Полученные распределения по кинетической неоднородности (рис. 8) имеют два максимума — один, соответствующий распределению Флори–Шульца, и второй узкий пик, описываемый распределением Пуассона. Площадь каждого пика соответствует кинетической актив-

ности, проявляемой данным типом активных центров, т.е. произведению концентрации центров на константу скорости роста цепи.

Таким образом, впервые для фотоиницированной радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии металлоценов обнаружен эффект длительной постполимеризации, обусловленный формированием “живущих” активных центров роста цепи. Реакция протекает как безобрывная комплексно-радикальная полимеризация. Установлена кинетическая неоднородность активных центров, обусловленная их различной способностью участвовать в реакции ограничения цепи. На каждом типе активных центров формируется соответствующая фракция полимера, ММР во фракции описывается функцией распределения Пуассона и Флори–Шульца, а суммарное ММР полимера представляет суперпозицию этих функций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamamoto A.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 600. P. 159.
2. *Цветкова В.И.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1954.
3. *Гришин Д.Ф., Мойкин А.А.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1266.
4. *Erwan Le Grognes, Jerome Claverie, Rinaldo Poli* // J. Am. Chem. Soc. 2001. № 123. P. 9513.
5. *Якиманский А.В.* // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 7. С. 1241.
6. *Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 691.
7. *Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
8. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
9. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
10. *Гладышев Г.П., Грибов Е.М.* Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы исследования. Алма-Ата: Наука, 1968.
11. *Benoit H., Crubisic L., Rempp P.A.* // J. Polym. Sci. B. 1967. V. 5. № 9. P. 753.
12. *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963.
13. *Prins R.* // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 603.
14. *Kaeriyama K., Shimura Yu.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1972. V. 10. P. 2833.
15. *Леплянин Г.В., Салимгареева В.Н., Санникова Н.С.* // Башкирский хим. журн. 1995. Т. 2. № 2. С. 39.
16. *Фризен А.К., Хурсан С.Л., Монаков Ю.Б.* // Докл. РАН. 2008. Т. 422. № 3. С. 347.
17. *Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Прокудина Е.М., Никончук Е.М., Монаков Ю.Б.* // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 6. С. 785.
18. *Monakov Yu.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N.* Active site of polymerization: Multiplicity: Stereospecific and Kinetic Heterogeneity / Ed. by G.E. Zaikov. Leiden. The Netherlands: Koninklijke Brill NV, 2005.
19. *Френкель С.Я.* Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965.
20. *Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б.* // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 221.

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ АВТОВОЛНОВЫХ РЕЖИМОВ КРИОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ С НАПОЛНИТЕЛЕМ¹

© 2010 г. Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, В. В. Барелко

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл.*

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.

Принята в печать 09.09.2009 г.

Исследованы особенности твердофазных автоволновых режимов криополимеризации с введенным в мономер наполнителем, инициированных хрупким разрушением предварительно радиолитизированных образцов. Полученные на модельной системе ацетальдегид—оксид алюминия результаты позволяют ставить вопрос о возможности создания технологии синтеза полимерных композиционных материалов при низких и сверхнизких (4.4–77 К) температурах в режиме бегущей волны с использованием для активации замороженной мономерной матрицы энергии космического и солнечного излучения.

При исследовании механизма химических реакций вблизи абсолютного нуля температур были обнаружены автоволновые режимы (бегущие волны) превращения в предварительно радиолитизированных или фотооблученных твердых системах [1, 2]. Локальное хрупкое разрушение достаточно протяженного твердого образца при 4.2–77 К инициирует химическую реакцию на свежобразованной поверхности. Температурные или плотностные градиенты, возникающие в ходе реакции, приводят к дальнейшему послойному диспергированию твердого образца и возникновению активной поверхности, на которой продолжается развитие реакции. Благодаря положительной обратной связи между твердофазной химической реакцией и хрупким разрушением замороженной матрицы реагентов химическое превращение протекает послойно и в режиме бегущей волны распространяется по всему образцу. Определяющим фактором для реализации этих процессов как на стадии инициирования, так и в ходе автоволнового развития является хрупкое разрушение (диспергирование) твердой матрицы реагентов, приводящее к образованию реакционноспособных активных центров на свежобразованных сколах (иными словами, действует механизм, который может быть назван автотрибохимическим механизмом). Очевидно, что степень разрушения образца определяется его прочностью. Чем прочнее твердая матрица реагентов, тем труднее реализовать автоволновое развитие

химического превращения. В теоретической работе [3] была предложена математическая модель, связывающая скорость бегущей волны твердофазного превращения с прочностью реагирующей матрицы (точнее, с критическим температурным градиентом, приводящим к ее разрушению). Из аналитического решения математической модели следовало, что автоволновой процесс становится невозможным (вырождается) при упрочнении матрицы сверх некоторого предельного значения. Действительно, в работе [4] по исследованию влияния высоких давлений на автоволновые процессы в криохимических реакциях было показано, что в условиях всестороннего сжатия образца, приводящего к его упрочнению и подавлению процесса трещинообразования (диспергирования), существенно уменьшается скорость распространения волны вплоть до вырождения автоволнового режима превращения.

В ряду объектов изучения закономерностей автоволновых режимов твердофазных криопревращений значительное место занимают процессы полимеризации и сополимеризации. В работах [5–8] рассмотрены реакции полимеризации ацетальдегида, циклопентадиена и сополимеризации ацетальдегида, окиси этилена и эпихлоргидрина с цианистым водородом. Естественным образом возникает вопрос об особенностях автоволновых режимов криополимеризационных процессов при введении в матрицу реагентов различных наполнителей. Этот аспект исследований представляет интерес не только с точки зрения академической задачи. Развитие данного направления может создать определенную техническую основу для формирования подхода к проблеме реализации безэнергозатратной автоволновой

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00259).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

технологии изготовления полимер-композиционных материалов на космических объектах в условиях сверхнизких температур за счет активации замороженной матрицы реагентов с наполнителем потоками космического и солнечного излучения.

В настоящей работе проведен первый этап планируемого цикла исследований особенностей автоволновых режимов полимеризационных криопревращений с введением в мономерную матрицу наполнителя. В качестве модельного объекта выбран ацетальдегид, автоволновая твердофазная полимеризация которого без наполнителя была достаточно подробно изучена в работе [5]. Было изучено влияние добавок тонкодисперсного порошка оксида алюминия на развитие автоволнового процесса криополимеризации ацетальдегида при 77 К.

Дальнейшее развитие работ по исследованию влияния вводимых в реакционную систему других классических наполнителей, используемых в технологии производства полимерных композитов (стекловолоконистые тканые армирующие компоненты, металлические сеточные материалы, каталитически активные наполнители), представляет несомненный интерес в связи с поставленной задачей получения композиционных материалов в условиях низких (космических) температур в режиме бегущей волны. Некоторые первые тестовые результаты автоволновой полимеризации ацетальдегида с наполнителями (стеклотканые и металлотканые материалы) приведены в заключительной части данной статьи.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ацетальдегид (х.ч.) сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли на ректификационной колонке ($T_{\text{кип}} = 294$ К).

Оксид алюминия, мелкодисперсный порошок белого цвета, размер частиц 10–50 мкм, удельная поверхность 80 м²/г (по азоту), γ -модификация, сушили в вакууме при 0.13 Па и 600 К в течение 7–8 ч. В качестве наполнителей использовали также алюмо-боро-силикатную ткань (SiO₂ – 55%, Al₂O₃ – 15%, CaO – 17%, MgO – 4%, B₂O₃ – 10%) и металлические сетки из никеля.

Фазовое состояние ацетальдегида и системы Al₂O₃–ацетальдегид, а также кинетику полимеризации в интервале 77–200 К исследовали с помощью калориметрической методики [9]. Образцы Al₂O₃–ацетальдегид готовили следующим образом. В стеклянную калориметрическую ампулу помещали определенное количество оксида алюминия, откачивали на вакуумной установке до 10⁻³ мм рт. ст. и затем в ампулу, охлажденную до

200–250 К, переконденсировали необходимое количество ацетальдегида. Далее систему перемешивали и охлаждали до 77 К. Приведенные ниже данные калориметрических измерений получены для системы Al₂O₃–ацетальдегид с массовым соотношением ~1 : 1.

Радиолиз образцов проводили на установке “Гамма-100” γ -лучами ⁶⁰Co при 77 К, мощность дозы облучения 0.5 Гр/с.

Автоволновой режим полимеризации чистого ацетальдегида и в смеси с Al₂O₃ исследовали в протяженных цилиндрических образцах (длина 100–150 мм, диаметр 5 мм), аналогичных описанным ранее [1, 2]. Образцы готовили так же, как и для калориметрических экспериментов. Ацетальдегид добавлялся в таком количестве, чтобы он полностью смачивал порошок Al₂O₃. Далее смесь перемешивали и быстро охлаждали до 77 К, при этом порошок достаточно равномерно распределялся вдоль всего образца. Локальное хрупкое разрушение образцов осуществляли с помощью константанового микронагревателя, замороженного в верхнюю часть образца. Импульс тока через нагреватель приводил к хрупкому разрушению прилегающей области. Прохождение бегущей волны полимеризации по образцу регистрировали медь-константановыми термопарами, расположенными по оси образца на определенном расстоянии друг от друга.

Выход полимера определяли гравиметрическим методом после удаления непрореагировавшего мономера в вакууме при комнатной температуре.

Схема получения полимер-композиционных материалов в условиях сверхнизких температур в режиме бегущей волны может быть представлена следующим образом (рис. 1). Исходный образец, содержащий мономер с распределенным в нем наполнителем (1), подвергается при 77 К γ -облучению дозой, превышающей критическую, необходимую для реализации бегущей волны превращения в приготовленной системе (2). Далее с помощью замороженного в образец инициатора организуется локальное хрупкое разрушение, приводящее к возникновению волны полимеризации, которая распространяется по всему образцу (3). В результате прохождения волны образуется полимер-наполненный композит (4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При охлаждении до 77 К ацетальдегид переходит в кристаллическое состояние. На калориметрической кривой нагревания такого образца каких-либо тепловых эффектов, связанных с фазовыми переходами в твердом ацетальдегиде, не отмечено. При 150 К ацетальдегид плавится, теп-

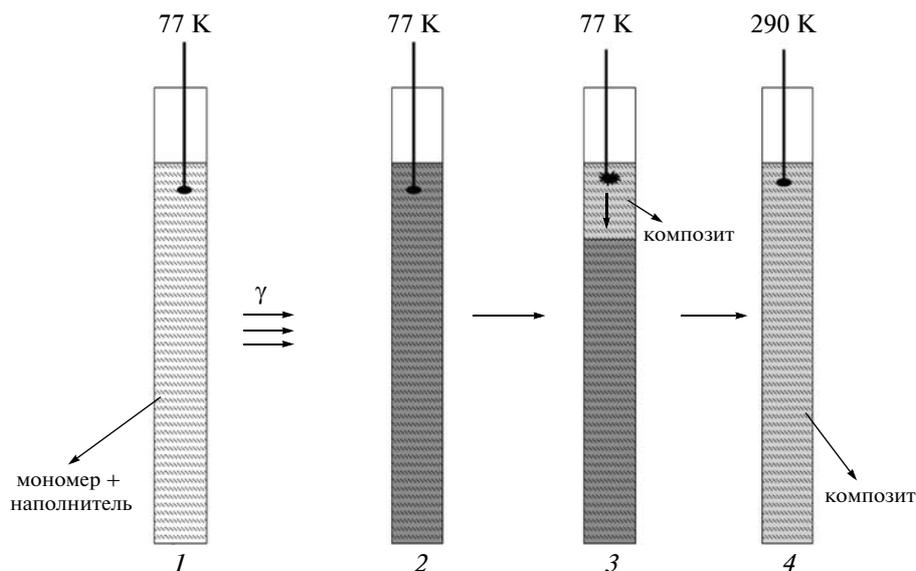


Рис. 1. Схема получения полимер-композиционных материалов в условиях сверхнизких температур в режиме бегущей волны. Пояснения в тексте.

лота плавления 5.8 кДж/моль (рис. 2а, кривая 1). Для предварительно γ -облученного ацетальдегида характерна интенсивная термоактивированная постполимеризация в твердой фазе. Тепловыделение, связанное с постполимеризацией в ходе нагревания облученного при 77 К ацетальдегида, регистрируется тем раньше, чем больше доза облучения. На рис. 2а (кривая 2) приведена калориметрическая кривая постполимеризации ацетальдегида, облученного дозой 120 кГр. Реакция начинается при температуре ~ 100 К, скорость постполимеризации возрастает с повышением температуры, достигает максимума и далее спадает в температурной области предплавления мономера. Эффективная энергия активации постполимеризации, определенная по начальному участку калориметрической кривой, составляет 7.4 кДж/моль. Выход полимера по завершении процесса $\sim 50\%$.

На рис. 2б представлены калориметрические кривые нагревания системы Al_2O_3 –ацетальдегид до и после облучения при 77 К дозой 120 кГр. Добавление порошка оксида алюминия существенно не изменяет вид калориметрических кривых. Для необлученной системы Al_2O_3 –ацетальдегид плавление мономера наблюдается при 150 К, теплота плавления 5.8 кДж/моль. Пострадиационная полимеризация происходит в том же температурном интервале, что и для чистого ацетальдегида, эффективная энергия активации составляет 7.0 кДж/моль, выход полимера $\sim 50\%$. Следовательно, порошок оксида алюминия можно рассматривать как инертную добавку, не приводя-

щую к изменению кинетики термоактивированной постполимеризации ацетальдегида.

Отметим, что в ранее проведенных исследованиях радиационно-инициированной полимеризации ацетальдегида [10, 11] было показано, что с увеличением дозы предварительного облучения выход полимера возрастает, достигая максимального значения 50–60% при дозах 100–400 кГр. При дальнейшем увеличении дозы предварительного облучения выход полимера не повышается. ММ полимера, определенная по вязкости в метилэтилкетоне, изменяется от 2.5×10^5 при дозе 11 кГр до 2×10^4 при дозе 400 кГр. При проведении полимеризации ацетальдегида в режиме бегущей волны, инициированной локальным хрупким разрушением твердого образца при 77 К [5], значения выхода и ММ такие же.

Волну полимеризации в предварительно γ -облученном при 77 К кристаллическом мономере наблюдали в массивных (цилиндрических) и тонкопленочных образцах, погруженных в жидкий гелий и азот [5]. Волна превращения возбуждалась в ответ на локальное хрупкое разрушение замороженного ацетальдегида. Протекание реакции сопровождалось изменением цвета образца, что позволяло визуально наблюдать распространение волны.

Характерный температурный профиль фронта бегущей волны полимеризации ацетальдегида в образце, погруженном в жидкий азот, представлен на рис. 3 (кривая 1). В приведенной структуре бегущего фронта низкотемпературной реакции явно усматриваются особенности, совершенно нетипичные для процессов классического тепло-

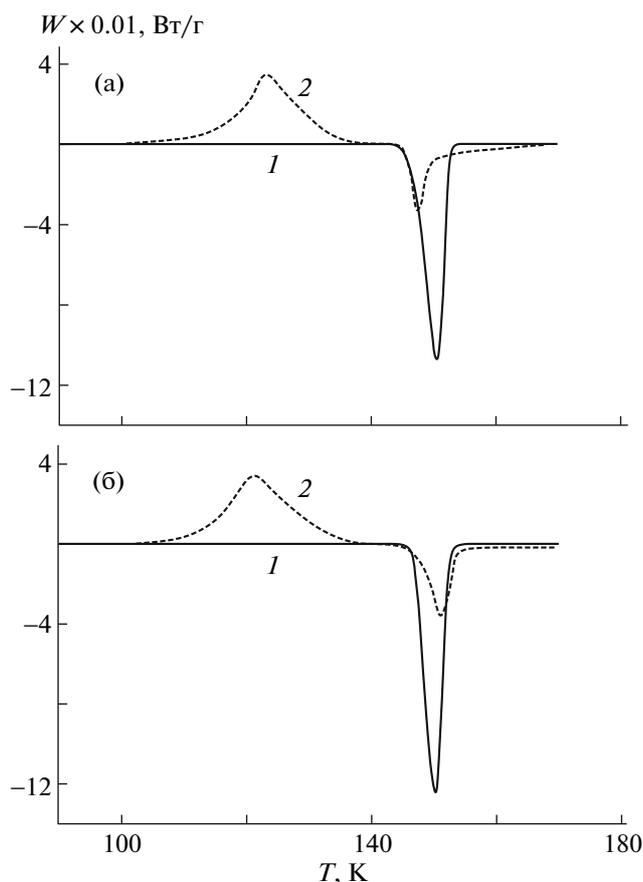


Рис. 2. Калориметрические кривые размораживания систем ацетальдегид (а) и Al_2O_3 –ацетальдегид (б) до (1) и после облучения (2) при 77 К.

вого самораспространения: 1) стадия инертного предвзрывного разогрева выражена слабо или вообще отсутствует, 2) включение реакции происходит скачкообразно, при этом реакция начинается при температурах, существенно более низких (практически при 77 К), чем температура начала термоактивированной реакции (~90–100 К для дозы предварительного облучения 300–900 кГр). В работе [6] включение реакции для образцов, помещенных в жидкий гелий, наблюдали при 4.2 К. Ширина фронта бегущей волны, полученная из экспериментальных данных, составляет 2–4 мм.

Скорость распространения волны по образцу кристаллического ацетальдегида зависит от дозы предварительного облучения (рис. 4, кривая 1). Имеется некоторая критическая доза, необходимая для осуществления автоволнового режима превращения. Для температуры термостата 77 К эта величина составляет 300 кГр, при более низких дозах облучения автоволновой режим превращения не реализуется. С увеличением дозы облучения скорость распространения волны полиме-

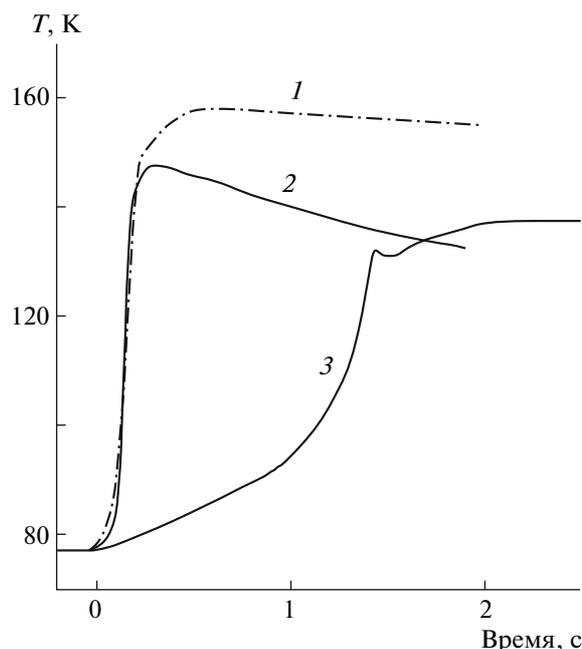


Рис. 3. Временная развертка температурных профилей автоволновых процессов полимеризации ацетальдегида (1) и системы Al_2O_3 –ацетальдегид (2, 3) при 77 К и дозе облучения 900 (1, 2) и 600 кГр (3).

ризации возрастает и достигает 38 мм/с для дозы 900 кГр.

Для автоволнового режима превращения, инициированного локальным механическим возмущением при 77 К в отличие от термоактивированного (медленное нагревание предварительно γ -облученного образца) характеристики процессов в чистом ацетальдегиде и в смеси с оксидом алюминия заметно различаются. Прежде всего отметим, что критическая доза предварительного γ -облучения, необходимая для возникновения волны полимеризации ацетальдегида в системе Al_2O_3 –ацетальдегид, существенно выше (600 кГр), чем для чистого ацетальдегида (300 кГр) (рис. 4, кривая 2). Скорость распространения волны для смеси Al_2O_3 –ацетальдегид меньше, чем в чистом ацетальдегиде: 3 и 5 мм/с для критической дозы облучения, 14 и 38 мм/с при дозе 900 кГр (рис. 3). В соответствии с теорией [3] повышение критической дозы облучения, требуемой для реализации автоволнового режима превращения, и уменьшение скоростей фронта бегущей волны реакции, зарегистрированные для ацетальдегида с наполнителем, свидетельствуют об упрочнении матрицы, т.е. о возрастании критического температурного градиента, разрушающего образец.

Этот теоретический вывод о влиянии упрочнения ацетальдегидной матрицы с наполнителем подтверждается и при сравнении вида профилей

фронта бегущих волн в опытах с чистым и наполненным ацетальдегидом. На рис. 3 приведены температурные профили фронта бегущей волны полимеризации в чистом ацетальдегиде и в смеси Al_2O_3 –ацетальдегид для дозы предварительного облучения – 900 кГр. Из их сравнения следует, что для системы Al_2O_3 –ацетальдегид также сохраняются основные признаки, характерные для обнаруженных криохимических автоволновых режимов – практическое отсутствие предвзрывного разогрева, включение реакции при низких температурах (77 К), ширина фронта бегущей волны 2–4 мм. Однако критические значения температурных градиентов отличаются в 2 раза: 60 К/мм для смеси Al_2O_3 –ацетальдегид и 30 К/мм для чистого ацетальдегида, что является следствием упрочнения наполненной ацетальдегидной твердой матрицы.

Отметим, что максимально достигаемая температура во фронте волны для смеси Al_2O_3 –ацетальдегид (150 К) заметно ниже, чем для чистого ацетальдегида (160 К), а спад температуры за фронтом реакции для смеси Al_2O_3 –ацетальдегид происходит быстрее. Эти особенности автоволнового процесса связаны, по-видимому, с рассеиванием тепла реакции полимеризации на инертном наполнителе, который имеет более высокую теплопроводность.

При дозах предварительного облучения, близких к критической (600 кГр), отличия в структуре бегущей волны (рис. 3, кривая 3) для смеси Al_2O_3 –ацетальдегид становятся существенно заметнее и приобретают качественно иной характер. В структуре фронта бегущей волны наблюдается затянутый, пологий температурный профиль, типичный для классической тепловой волны горения (известный в теории горения под термином “михельсоновский профиль”), т.е. большая часть температурного профиля соответствует инертному прогреву образца. Положение максимального, критического значения температурного градиента, необходимого для хрупкого разрушения твердого образца, достигается при более высокой температуре, близкой к максимальной. Теория, развитая в работе [3], описывает появление такой структуры фронта бегущей волны при приближении параметра, определяющего значение прочности реагирующей матрицы, к его предельной величине, превышение которой приводит к вырождению автоволнового режима превращения.

Характерное время бегущей волны (ширина фронта, деленная на скорость волны) заметно короче времени рассеивания тепла на инертном наполнителе, и это обстоятельство объясняет появление экстремума на температурном профиле

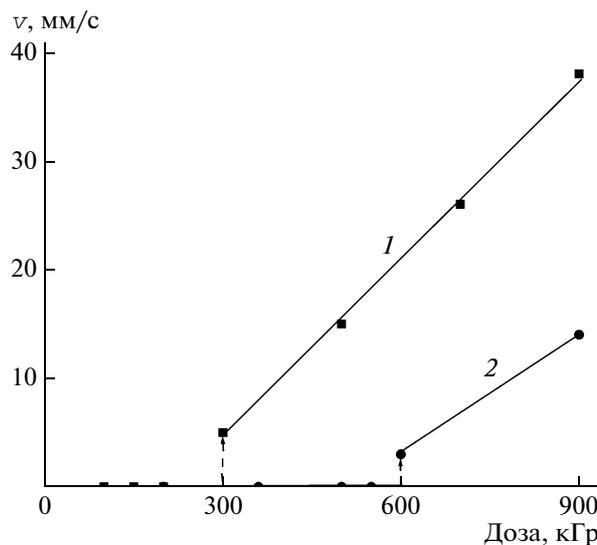


Рис. 4. Зависимость скорости распространения фронта волны реакции от дозы предварительного облучения для ацетальдегида (1) и системы Al_2O_3 –ацетальдегид (2).

фронта при максимальной температуре (рис. 3, кривая 3).

На данном этапе работы не проводилось количественных измерений прочностных показателей исследуемых систем. Однако имеются следующие качественные данные, свидетельствующие об упрочнении образцов замороженного и облученного ацетальдегида, наполненного порошком оксида алюминия. Локальное хрупкое разрушение твердого образца в операции запуска автоволнового процесса можно осуществить поворотом замороженного в образец тонкого металлического стержня. В момент внесения такого возмущения происходит инициирование реакции и возникает бегущая волна превращения. Такая методика инициирования реакции была реализована еще в первых работах при обнаружении и исследовании автоволновых режимов криохимических превращений [1, 2]. Для осуществления этой операции локального хрупкого разрушения, естественно, необходимо прикладывать определенное усилие для поворота стержня. Оказалось, что при одинаковых условиях проведения экспериментов (глубины вмораживания стержня в твердые образцы ацетальдегида и смеси Al_2O_3 –ацетальдегид) для поворота стержня в смеси Al_2O_3 –ацетальдегид нужно прикладывать усилие, значительно превосходящее уровень усилия, требуемый для запуска волны в образцах чистого ацетальдегида. Таким образом, и это экспериментальное наблюдение подтверждает факт упрочнения наполненного ацетальдегида по сравнению с образцами ненаполненного.

При исследовании обнаруженных автоволновых криохимических процессов была установлена ведущая роль свежееобразованной (ювенильной) поверхности при локальном хрупком разрушении твердого образца. Химическая реакция, возникающая на такой поверхности, способствует возникновению температурных градиентов, создающих напряжения, разрушающие соседние с фронтом слои образца. Это приводит к послойному диспергированию матрицы реагентов, т.е. к дальнейшему образованию высокоактивной поверхности, на которой продолжается протекание полимеризации в режиме бегущей волны. Благодаря такой положительной обратной связи между хрупким разрушением и химической реакцией волна превращения распространяется по всему образцу. Повышение прочности (армирование) образца при введении порошка оксида алюминия вызывает увеличение температурного градиента, необходимого для хрупкого разрушения твердой смеси реагентов. Это и наблюдается в экспериментах: критическое значение температурного градиента для системы Al_2O_3 –ацетальдегид (60 К/мм) больше, чем для чистого ацетальдегида (30 К/мм). Для достижения большего значения критического градиента необходима более высокая концентрация активных центров реакции, по этой причине критическая доза предварительного γ -облучения, при которой возникает волна полимеризации в системе Al_2O_3 –ацетальдегид, существенно выше (600 кГр) по сравнению с чистым ацетальдегидом (300 кГр). С данным фактором связано и уменьшение скорости распространения волны в смеси Al_2O_3 –ацетальдегид при равных дозах облучения (рис. 4, кривые 1, 2).

При дозах облучения, близких к критической, в некоторых экспериментах волна превращения проходила по части протяженного образца, а затем останавливалась. Остановка бегущей волны полимеризации может быть обусловлена различной прочностью образца из-за неравномерного распределения порошка оксида алюминия при приготовлении. Значения температурного градиента, приводящие к хрупкому разрушению, оказываются недостаточными на более прочном участке твердого образца, и волна превращения останавливается.

Как видно из представленных выше данных, наполнение ацетальдегида порошком оксида алюминия приводит к упрочнению твердой замороженной системы, т.е. к затруднению реализации автоволнового режима полимеризации. Тем не менее увеличение дозы предварительного облучения дает возможность реализовать бегущую волну превращения в системе мономер–наполнитель. Таким образом, результаты, полученные

на модельной системе Al_2O_3 –ацетальдегид, позволяют ставить вопрос о возможности создания технологии получения композиционных материалов при низких (космических) температурах в режиме бегущей волны на основе использования энергии космического и солнечного излучения для активации замороженной мономерной матрицы.

Как уже отмечалось, представляет интерес развитие работ по исследованию влияния на автоволновой процесс других типов наполнителей, вводимых в мономерную матрицу (стекловолоконистые тканые армирующие компоненты, металлические сеточные материалы, каталитически активные наполнители и т.д.). Эти наполнители могут существенно влиять на развитие автоволнового процесса. С одной стороны, упрочняющий эффект приводит к подавлению трещинообразования и уменьшению скорости распространения волны по образцу, но с другой стороны, наличие компонента, увеличивающего эффективную теплопроводность системы, может вызвать повышение скорости реакции. Действительно, в предварительно проведенных нами экспериментах, установлено, что при введении металлических сеток, способствующих увеличению теплопроводности системы, повышается скорость распространения волны превращения. И напротив, введение тканевых наполнителей, ухудшающих теплопроводность системы, снижает скорость процесса. Представляет интерес также использование каталитически активных наполнителей, которые позволят создавать композиционные материалы с высокими скоростями автоволнового превращения. Несмотря на гетерогенное протекание реакции в твердой фазе, ускоряющий каталитический эффект в этом случае может проявиться на стадии диспергирования и перемешивания компонентов реакционной системы. Нужен, конечно, соответствующий подбор мономеров, представляющих реальный интерес для создания композитов с необходимыми свойствами, в которых возможна реализация автоволнового режима превращения при низких температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barelko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M.* // Adv. Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.
2. *Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Занин А.М., Кирюхин Д.П.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 353.

3. Барелко В.В., Баркалов И.М., Ваганов Д.А., Занин А.М., Кирюхин Д.П. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 3. С. 980.
4. Занин А.М., Кирюхин Д.П., Никольский В.С., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 1228.
5. Кичигина Г.А., Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 543.
6. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1604.
7. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 2. С. 130.
8. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Барелко В.В. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1446.
9. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chim. 1994. V. 13. № 2. P. 337.
10. Kiryukhin D.P., Barkalov I.M., Goldanskii V.I. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 2. P. 309.
11. Кирюхин Д.П. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 1974.

УДК 541.64:542.954:547.1'128

НОВЫЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 1,3-бис-(3,4-ДИКАРБОКСИФЕНИЛ)- 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА

© 2010 г. Н. М. Беломоина*, М. Вгута**, М. D. Damaseanu**,
А. К. Микитаев***, Р. М. Кумыков***, А. Л. Русанов*

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

** Institute of Macromolecular Chemistry
Allee Ghica Voda, 41 A, 700487 Iasi, Romania

*** Кабардино-Балкарский государственный университет
360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Поступила в редакцию 18.05.2009 г.

Принята в печать 10.09.2009 г.

Не описанные ранее галогенсодержащие полиимиды получены взаимодействием диангидрида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с ароматическими диаминами, содержащими гексафторизопропилиденовые и дихлорэтиленовые группы. Изучено влияние вводимых тетраметилдисилоксановых, гексафторизопропилиденовых и дихлорэтиленовых группировок на растворимость, тепло- и термостойкость, пленкообразующие свойства синтезированных полимеров.

В ряду ароматических гетероциклических полимеров [1], интенсивно исследуемых в связи с развитием современных технологий, основное место занимают ароматические полиимиды (АПИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [2]. Следует, однако, отметить, что АПИ, синтезируемые из наиболее доступных диаминов и диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деградации, что определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия. Улучшение растворимости АПИ достигают введением в них “кардовых” группировок [3], объемистых заместителей типа фенильных [4] или феноксидных [5], а также гибких “мостиковых” фрагментов [5]. Два последних подхода [4, 5] представляются эффективными и применительно к синтезу АПИ с большими интервалами между температурами размягчения и начала термодеструкции. Типичными гибкими “мостиковыми” фрагментами являются силоксановые ($-R_2Si-O-SiR_2-$) [6], гексафторизопропилиденовые [7] и дихлорэтиленовые [5] группировки. В рамках настоящего исследования была предпринята попытка создания АПИ, содержащих перечисленные группировки за счет использования в качестве исходных

соединений диангидрида 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, а также диаминов, содержащих дихлорэтиленовые {1,1-дихлор-2,2-(*n*-аминофенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди[4-(*n*-аминофеноксифенил)этилена} и гексафторизопропилиденовые группировки {1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-ди(*n*-аминофенил)пропана и 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-ди(*n*-аминофеноксипропана)}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров

Диангидрид 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (I) синтезировали согласно работам [8–10]. Продукт очищали перекристаллизацией из толуола ($T_{пл} = 134–135^\circ\text{C}$).

1,1-Дихлор-2,2-ди(*n*-аминофенил)этилен получали в результате постадийного процесса, отдельные стадии которого представлены в работах [11–13]. Целевой продукт перекристаллизовали из этанола с водой ($T_{пл} = 140–142^\circ\text{C}$).

1,1-Дихлор-2,2-ди[4-(*n*-аминофеноксифенил)этилен] получали в результате постадийного процесса, отдельные стадии которого представлены в работе [14] ($T_{пл} = 132.5–133.5^\circ\text{C}$).

1,1,1,3,3,3-Гексафтор-2,2-ди(*n*-аминофенил)пропан и 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-ди(*n*-аминофеноксипропан (“Aldrich”) использовали

E-mail: bel@ineos.ac.ru (Беломоина Наталия Михайловна).

без дополнительной очистки ($T_{пл} = 196-198$ и $160-162^\circ\text{C}$ соответственно).

Синтез полимеров

Синтез полимеров осуществляли в результате постадийного процесса, включающего низкотемпературное ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) взаимодействие диангирида **I** с диаминами в среде N-метилпирролидона (МП) в течение 4-6 ч при суммарной концентрации мономеров ~15 мас. %, приводящее к образованию поли-(o-карбоксамидов (ПКА)); последующее нагревание реакционных растворов ПКА, содержащих o-дихлорбензол в качестве азеотропобразующего соединения, при $185-195^\circ\text{C}$ в течение 3-4 ч.

Исследование АПИ

Логарифмическую вязкость АПИ измеряли для 0.5%-ных растворов полимеров в МП при 20°C с применением вискозиметра Уббелодде.

ИК-спектры АПИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr.

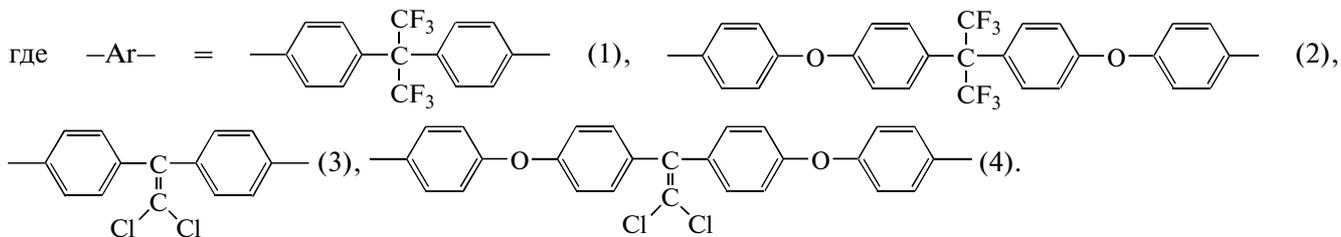
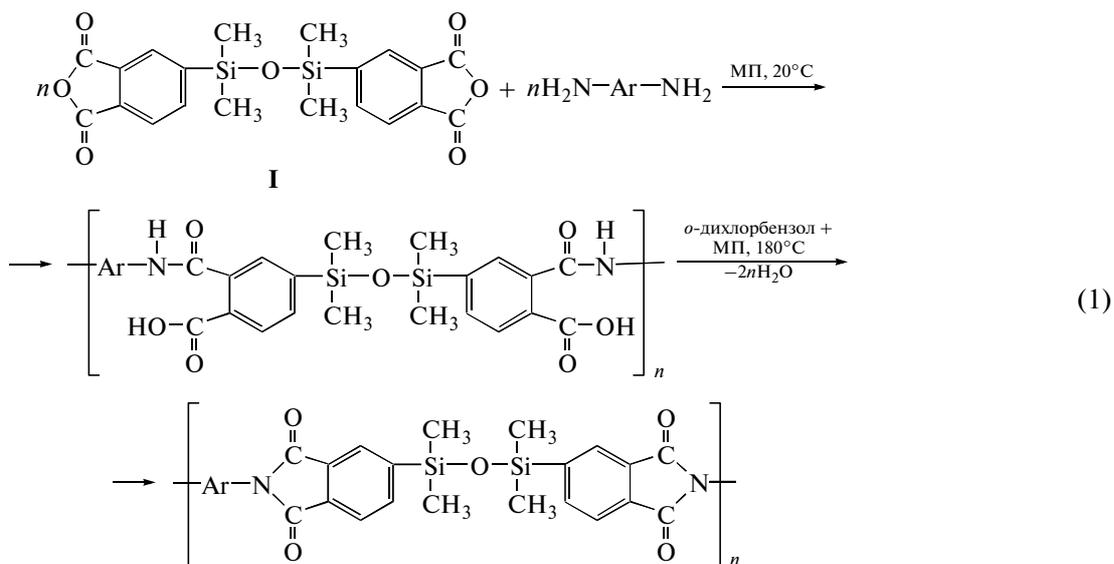
Термостойкость АПИ изучали методом динамического ТГА на термовесах Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5% исходной массы АПИ.

Температуру стеклования АПИ определяли методами ДСК и ТМА при скорости нагревания 20 град/мин. По методу ДСК (прибор "Seiko Robotic Differential Scanning Calorimeter DSC 6200 C") за температуру стеклования принимали температуру середины скачка теплового потока; по методу ТМА – определяли на приборе Цетлина.

Модели полимерных молекул строили с помощью метода молекулярной механики (ММ+) с использованием программы Hyperchem Program, version 7.5 [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез АПИ осуществляли взаимодействием диангирида **I** с диаминами, содержащими центральные гексафторизопропилиденовые и дихлорэтиленовые группы в соответствии со схемой



В качестве метода синтеза АПИ выбрали двухстадийную реакцию в среде МП, включающую образование на первой низкотемпературной ста-

дии ПКА, а на второй высокотемпературной стадии – целевых АПИ. На обеих стадиях реакции протекают гомогенно, приводя к образованию

Некоторые характеристики АПИ

АПИ	$n_{\text{длог}}$ (МП, 25°C), дл/г	T_c , °C	$T_{5\%}$, °C (ТГА, воздух, $\Delta T = 10$ град/мин)
1	0.32	188 (ДСК)	497
2	0.31	162 (ДСК)	498
3	0.41	150 (ТМА)	460
4	0.39	145 (ТМА)	465

полимеров, структура которых подтверждена данными ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах всех синтезированных ПКА содержатся максимумы поглощения в области 3350–3450 см^{-1} , относящиеся к NH амидным связям, и узкие максимумы поглощения в области 1650–1660 см^{-1} , соответствующие амидным группам CO [16].

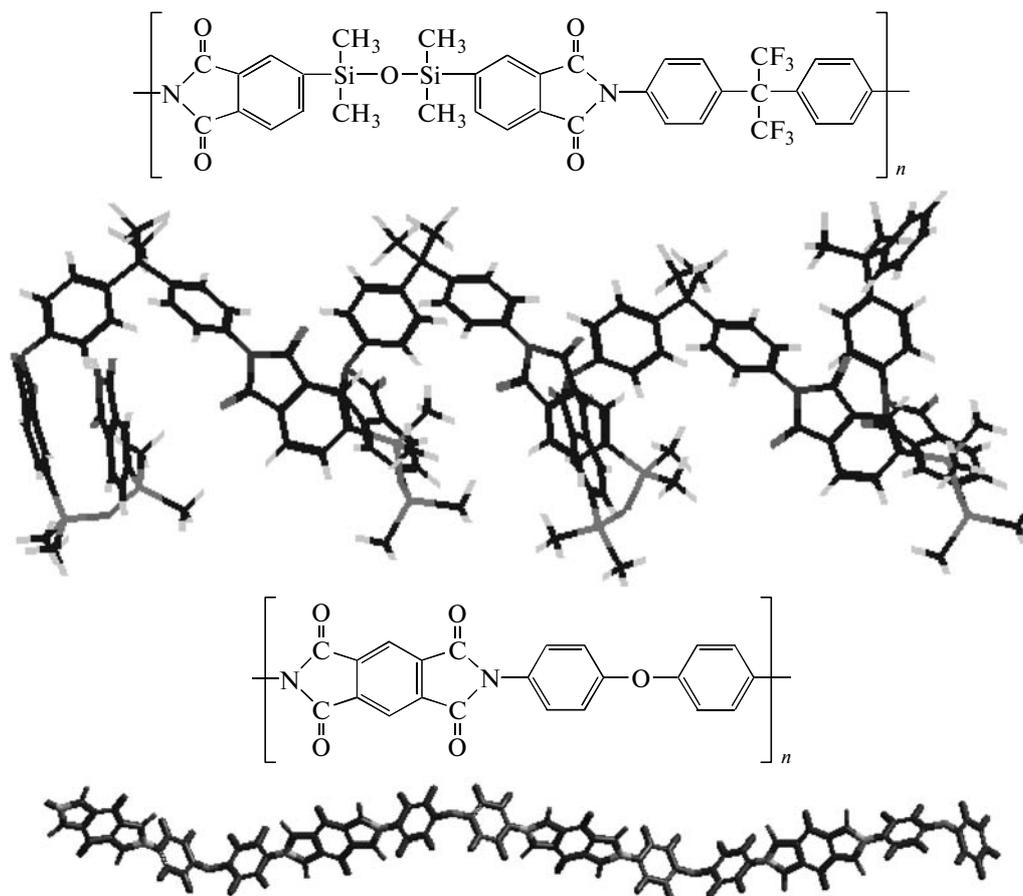
В спектрах всех АПИ отсутствует поглощение в области 3350–3450 см^{-1} , но присутствуют максимумы в областях 1770–1780, 1710–1720, 1370–1380 и 720–730 см^{-1} , отвечающие различным фрагментам фталымидных циклов.

Кроме того, в спектрах всех ПКА и АПИ содержатся максимумы поглощения в области

1065–1070 см^{-1} , относящиеся к группе Si–O–Si и максимумы поглощения 1320, 1240 и 790 см^{-1} , характерные для группы Si–CH₃.

В спектрах ПКА и АПИ на основе гексафторизопропилиденсодержащих диаминов наблюдаются максимумы поглощения при 1210 см^{-1} , а в спектрах ПКА и АПИ на основе дихлорэтиленсодержащих диаминов – в областях 840 и 960 см^{-1} , приписываемые связям C–F и дихлорэтиленовым группам соответственно [15, 16].

Все синтезированные АПИ хорошо растворяются в полярных апротонных растворителях – МП, ДМФА и даже в хлороформе. Улучшенная растворимость рассматриваемых АПИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связана с наличием в их макромолекулах тетраметилдисилоксановых, гексафторизопропилиденных и дихлорэтиленовых групп, способствующих уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров, а также с повышенной гибкостью рассматриваемых АПИ по сравнению с традиционными АПИ, что иллюстрируется сравнением моделей макромолекул, приведенных ниже.



Логарифмическая вязкость растворов синтезированных АПИ в МП лежит в пределах 0.30–0.40 дл/г (таблица). Сравнительно низкие вязкостные характеристики АПИ являются, вероятно, следствием невысоких ММ и высокой гибкости макромолекул. Так или иначе, все АПИ образуют из растворов в МП пленки, характеризующиеся хорошей адгезией к стеклянной подложке (от последней пленки отделяли кипячением в воде в течение 1–2 ч), однако деформационно-прочностные характеристики пленок были незначительными.

Зависимости T_c синтезированных АПИ от их строения совпадали с тенденцией, обнаруженной при расчете соответствующих параметров с применением метода атомных констант [17]. Значения T_c дихлорэтиленсодержащих АПИ, определенные термомеханическим методом, составляли 145–150°C. При нагревании на воздухе со скоростью 10 град/мин АПИ теряли 5% исходной массы в интервале 460–498°C, причем АПИ с гексафторизопропилиденовыми группами были более термостойки, чем АПИ с дихлорэтиленовыми группами, на 30–40°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Critchley J.P., Wright W.W.* // Heat-Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983.
2. *Maier G.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 3.
3. *Korshak V.V., Vinogradova S.V., Vygodskii Ya.S.* // J. Macromol. Sci., Rev. 1974. V. C11. № 1. P. 45.
4. *Коршак В.В., Русанов А.Л.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 1812.
5. *Abadie M.J.M., Rusanov A.L.* Practical Guide to Polyimides. Shawbury: Rapra, 2007.
6. *Bruma M., Hamciuc E., Sava I., Hamciuc C., Iosip M.D., Robison J.* // Rev. Roum. Chim. 2003. V. 48. № 8. P. 629.
7. *Коршак В.В., Кнунянц И.Л., Русанов А.Л., Лившиц Б.П.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 489.
8. *Rich J.D.* Pat. 4709054 USA. 1987.
9. *Wengrovius J.H., Powell W.M., Webb J.I.* // J. Org. Chem. 1994. V. 59. P. 2813.
10. *Rich J.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 13. P. 5886.
11. *Kirkwood S., Phillips P.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 4. P. 934.
12. *Фельдман И.Х., Зицер А.И.* // Журн. общ. химии. 1952. Т. 22. № 5. С. 954.
13. *Chattaway F., Morris A.* // J. Chem. Soc. 1946. P. 2013.
14. *Forrest J., Stephenson O., Waters W.A.* // J. Chem. Soc. 1927. № 5. P. 333.
15. *Bruma M., Sava I., Damaceanu M.D., Belomoina N.M., Robison J.* // Rev. Roum. Chim. 2008. V. 53. № 9. P. 803.
16. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. лит., 1963.
17. *Askadskii A.A.* Physical Properties of Polymers, Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996.

УДК 541.64:542.954

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИФОРМАЛЬТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ(*n*-ОКСИБЕНЗОАТЫ)

© 2010 г. З. С. Хасбулатова*, Г. Б. Шустов**, А. К. Микитаев**

*Учреждение Российской академии наук
Комплексный научно-исследовательский институт РАН
364051 Грозный, ул. Старопромысловское шоссе, 21а

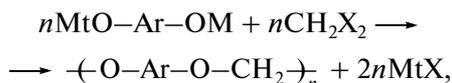
** Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004 Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Поступила в редакцию 16.06.2009 г.

Принята в печать 23.11.2009 г.

Высокотемпературной поликонденсацией ароматических бисфенолов (фенолфталеина или бисфенола А) с хлористым метиленом в щелочной среде получены олигоформали, последующим взаимодействием которых с дихлорангидридом терефталоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты синтезированы новые сополимеры с удовлетворительной термостойкостью и стойкостью к ряду агрессивных сред.

Ароматические полиформали представляют собой продукты поликонденсации бисфенолятов щелочных металлов и дигалоидметиленов:



где Mt = Na и/или K, Ar – ароматический радикал, X = Cl и/или Br.

Имеется ряд сообщений о синтезе полиэфиров блочного строения на основе различных олигоформалей, терефталевой или изофталеовой кислот или их смесей [1–13].

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования ароматических сополиэфиров, в основную цепь которых включены терефталоил-ди(*n*-оксибензоатные) звенья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Бис-(4'-гидроксифенил)пропан марки А производства Уфимского производственного объединения "Химпром" дополнительно очищали перекристаллизацией из толуола, затем сушили при 80°C в вакууме в течение 5 ч; температура плавления перекристаллизованного вещества составляла 158.0–159.0°C [14].

3,3-Бис-(4'-гидроксифенил)фталид (фенолфталеин) квалификации "фармакопейный" с $T_{\text{пл}} = 260.5\text{--}261.0^\circ\text{C}$ сушили при 120°C в течение 5 ч.

Метилен хлористый квалификации ч. сушили хлористым кальцием, затем дважды перегоняли

над P₂O₅, отбирая фракцию, кипящую при температуре 39.0–40.0°C [15, 16].

Триэтиламин квалификации ч. кипятили в течение 2–3 ч с хлористым бензоилом, после чего отфильтровывали образовавшийся осадок и перегоняли дважды над металлическим натрием [16].

Дихлорангидрид терефталевой кислоты квалификации ч.д.а. очищали фракционной перегонкой в вакууме. После очистки его температура плавления равна 83.0–84.0°C, что соответствует литературным данным [16].

Пара-оксибензойную кислоту квалификации ч. трижды перекристаллизовывали из дистиллированной воды, затем сушили в вакууме, при 120°C в течение 10 ч; $T_{\text{пл}} = 212\text{--}214^\circ\text{C}$.

Получение терефталоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную механической мешалкой, при комнатной температуре загружали 0.1 моля дихлорангидрида терефталевой кислоты, 200 мл CCl₄, затем при интенсивном перемешивании прикапывали раствор 0.3 моля *n*-оксибензойной кислоты и 0.3 моля бикарбоната натрия в 700 мл дистиллированной воды. Перемешивание реакционной смеси проводили 2.5 ч, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водным раствором бикарбоната натрия, дистиллированной водой и переносили его в стакан, где диспергировали в 1 л 1 н раствора HCl. Образовавшееся вещество фильтровали, промывали несколько раз

E-mail: Hasbulatova@list.ru (Хасбулатова Зинаида Сайдаевна).

Некоторые характеристики ароматических олигоформалей и сополиэфиров, полученных их поликонденсацией с дихлорангидридом терефталоил-ди(*n*-оксibenзойной) кислоты

Олигоформали			Сополиэфиры			
олигомер*	$\eta_{пр}$, дл/г	содержание концевых групп OH**	$\eta_{пр}$, дл/г	T_c , °C (ДСК)	температура потери массы, °C	
					10%	50%
ОФ-1Д	0.07	7.2/7.8	0.66	190	420	580
ОФ-5Д	0.08	2.3/2.6	0.64	185	410	570
ОФ-10Д	0.18	1.2/1.6	0.62	180	405	575
ОФ-20Д	0.23	0.7/0.9	0.60	180	400	570
ОФ-1Ф	0.07	5.2/5.6	0.45	207	440	590
ОФ-5Ф	0.08	1.7/1.9	0.45	200	430	580
ОФ-10Ф	0.19	0.9/1.3	0.48	195	425	575
ОФ-20Ф	0.25	0.5/0.9	0.50	195	420	570

* Цифры в обозначении олигоформалей – среднее значение степени поликонденсации *n*; Д – производные диана, Ф – фенолфталеина.

** В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено титрованием по Верлею.

дистиллированной водой и сушили в вакууме 6 ч при 80°C.

Найдено, %: С 65.03; Н 3.47.

Для C₂₂H₁₄O₈

вычислено, %: С 64.90; Н 3.60.

*Синтез дихлорангидрида терефталоил-ди(*n*-оксibenзойной) кислоты*

В трехгорлую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником загружали 0.02 моля терефталоил-ди(*n*-оксibenзойной) кислоты и при интенсивном перемешивании приливали 250 мл хлористого тионила. Реакционную смесь нагревали до 65–70°C и перемешивали при этой температуре 4 ч. После полного растворения осадка горячей раствор фильтровали, охлаждали до комнатной температуры, выпавший кристаллический осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из хлороформа и сушили при 80°C в вакууме.

Найдено, %: С 59.60; Н 2.75; Cl 15.98.

Для C₂₂H₁₂O₆Cl₂

вычислено, %: С 59.60; Н 2.75; Cl 16.00.

Синтез олигоформалей

Ниже в качестве примера представлена методика получения олигоформала со средней степенью поликонденсации 10 на основе бисфенола А (диана) и метилена хлористого.

В предварительно продутую аргоном трехгорлую яйцевидную колбу емкостью 1 л, снабжен-

ную механической мешалкой, термометром, трубкой для подачи инертного газа и ловушкой Дина–Старка, загружали 0.59 моля диана и 1.18 моля концентрированного водного раствора гидроксида натрия, 500 мл перегнанного ДМСО и 150 мл перегнанного толуола. Колбу помещали в масляную баню, реакционную массу перемешивали в токе аргона при постепенном (~0.5 ч) повышении температуры в бане до 170°C. Продолжительность отгонки азеотропной смеси толуол–вода составляла 6 ч. После прекращения выделения азеотропа воды с толуолом отгоняли толуол. Полученный безводный раствор бисфенолята в ДМСО охлаждали до комнатной температуры, заменяли ловушку Дина–Старка на обратный холодильник и приливали при перемешивании 0.54 моля хлористого метилена. Температуру постепенно повышали до 155°C, реакционную массу перемешивали при этой температуре 4 ч, затем охлаждали (0.5–1.0 ч) и выливали в подкисленную щавелевой кислотой дистиллированную воду. Продукт отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, а затем фильтровали. Дополнительную очистку олигомера проводили осаждением его 5–6%-ного раствора в ДМФА в воду, последующей многократной промывкой дистиллированной водой (~10 раз), а затем сушили при 80°C в вакууме в течение 6 ч. Выход олигоформалей составлял 97–98% (таблица).

Синтез сополиэфиров

Синтез сополиэфиров на основе полученных олигоформалей и дихлорангидрида терефталоил-ди(*n*-оксibenзойной) кислоты осуществляли методом акцепторно-каталитической поликонден-

сации при 20°C в течение 2 ч при равномольном соотношении исходных веществ.

В качестве примера представлена методика получения сополиформальтерeftалоил-ди(*n*-оксибензоата) на основе олигоформала диана со степенью поликонденсации 10 (ОФ-10Д).

В реакционную колбу загружали 0.002 моля олигоформала на основе диана с $n = 10$ и 80 мл перегнанного 1,2-дихлорэтана. При перемешивании добавляли 0.004 моля очищенного триэтиламина и после полного растворения олигоформала в колбу вносили 0.002 моля дихлорангидрида тереftалоил-ди(*n*-оксибензоата). Реакцию проводили в течение 2 ч, реакционную массу разбавляли 30 мл перегнанного 1,2-дихлорэтана и медленно выливали в 500 мл изопропилового спирта, получая осадок сополимера, который промывали изопропиловым спиртом (2 раза), затем многократно водой (~10 раз). Сушили при постепенном нагревании до 120°C в течение 24 ч и при 100°C в вакууме в течение 5–6 ч.

Приведенную вязкость $\eta_{\text{пр}}$ определяли в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле при 25°C для растворов 0.05 г сополимера в 10 мл растворителя на вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0.54 мм.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре марки UR-20 в виде пленок или соответствующих растворов.

ТГА образцов проводили в воздушной атмосфере на приборе "Netzsch TG 209 F1 Iris" (Германия) при нагревании со скоростью 20 град/мин от комнатной температуры до 800°C.

ДСК образцов осуществляли в среде аргона на приборе "Netzsch DSC 204 F1 Phoenix" (Германия) при нагревании со скоростью 10 град/мин.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре "Дрон-6VMS".

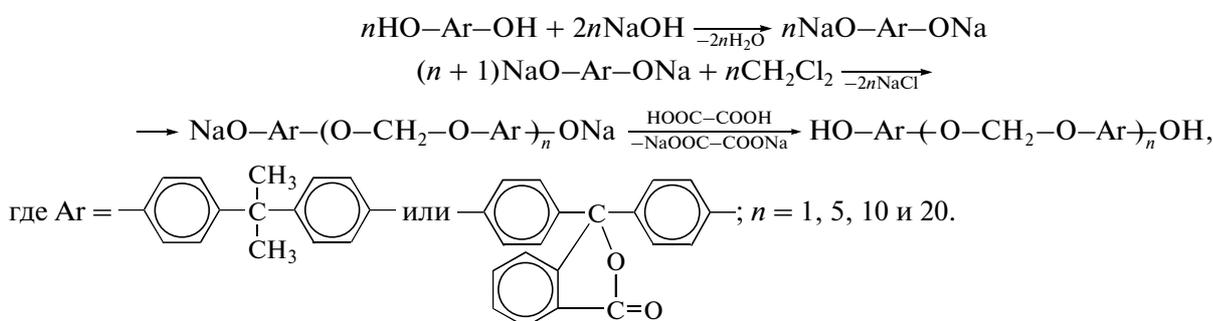
Пленки полимера получали методом полива раствора 0.5 г полимера в 10 мл 1,1,2,2-тетрахлорэтана на целлофановую подложку. После испарения растворителя пленки сушили по режиму, приведенному в описании синтеза полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что использование в качестве кислотного компонента дихлорангидрида тереftалоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты приводит к улучшению ряда физико-химических показателей сополиэфиров [17].

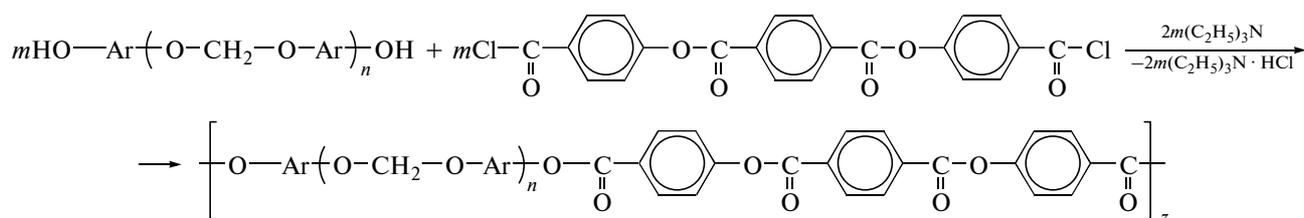
Нами осуществлен синтез сополимеров на основе ароматических олигоформалей с метиленовой группой в основной цепи и дихлорангидрида тереftалоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты.

Ароматические олигоформали получали по следующей общей схеме:



Синтез сополиэфиров на основе полученных олигомеров и тереftалоил-ди(*n*-оксибензоилхлорида) проводили акцепторно-каталитической

поликонденсацией в присутствии триэтиламина при 20°C в течение 2 ч в соответствии со схемой



Строение исходных соединений, олигоформалей и сополиэфиров подтверждено элементарным анализом и ИК-спектроскопией.

ИК-спектры олигоформалей содержат полосы поглощения 1350, 1400 и 2970 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей в изопропилиденовых

группах остатков диана (в случае диановых олигомеров), 3050, 1580, 1500, ниже 1240 см^{-1} , а также в области 900–600 см^{-1} , отвечающие различным типам колебаний оксиметиленовых групп. Полосы 1750–1780 см^{-1} относятся к лактонной группе (в случае фенолфталеиновых олигомеров), а в области 3300–3600 см^{-1} – к гидроксильным группам.

ИК-спектры синтезированных сополиэфиров содержат полосы поглощения 3050, 1500 и интенсивную полосу ниже 900 см^{-1} , соответствующие колебаниям ароматических ядер. Широкая полоса с максимумом в области 2960 см^{-1} является следствием наложения полос, связанных с колебаниями групп CH_2 (2940–2915 см^{-1}) и CH_3 (2975–2950 см^{-1}). Поглощение при 1720–1710 см^{-1} относится к колебаниям карбонильной группы сложноэфирной связи. Отсутствие полос в области 3300–3600 см^{-1} (группы OH) свидетельствует о полноте реакции сополиконденсации.

Количественный выход и высокие значения приведенной вязкости сополиэфиров (таблица) также могут служить косвенным подтверждением образования полимеров приведенных выше формул.

Некоторые свойства синтезированных полиформальтерeftалоил-ди(*n*-оксibenзоатов) приведены в таблице.

Кривые ТГА всех синтезированных сополиформальтерeftалоил-ди(*n*-оксibenзоатов) принципиально не различаются.

Из их анализа следует, что температура 10%-ной потери массы образцов полимеров на основе диана изменяется в интервале 400–420°C, а на основе фенолфталеина – в диапазоне 420–440°C (таблица).

Все образцы в условиях нагревания на воздухе разлагаются полностью (практически без коксового остатка). Термическое разложение образцов носит двустадийный характер с максимумами скорости потерь массы образца в области 440°C и более 600°C.

Первая стадия, возможно, связана с разрушением термически неустойчивых сложноэфирных связей и окислением алифатических фрагментов.

Вторая стадия потерь, по-видимому, обусловлена разрушением углеродного скелета до низкомолекулярных продуктов. Этой стадии соответствует значительный экзотермический эффект на

кривых ДТА в области ~600°C. Выше 600°C происходит полная деструкция сополиэфиров.

Как следует из таблицы, с увеличением длины блоков олигоформалей температура стеклования сополиэфиров незначительно понижается.

Синтезированные сополимеры растворимы в хлорированных органических растворителях и концентрированной серной кислоте; они устойчивы к действию разбавленных и концентрированных растворов минеральных кислот. Сополиформальтерeftалоил-ди(*n*-оксibenзоаты) образуют из растворов прочные и гибкие пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meng Y.Z., Tjong S.C., Wang S.J., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 10. P. 1441.
2. Watanabe S., Matsubara I., Kakimoto M., Imai Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 25. № 9. P. 989.
3. Fritz Heinz P., Stein Klaus // Angew. Makromol. Chem. 1991. № 193. B. 65.
4. Wang Z.Y., Berard N., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. № 2. P. 299.
5. Saegusa Yasuo, Kuriki Minoru, Kawai Akihiro, Nakamura Shigeo // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 1. P. 57.
6. Темираев К.Б., Шустов Г.Б. // Пласт. массы. 1998. № 9. С. 27.
7. Li Xiuhua, Hay Allan S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 5. P. 975.
8. Gao Chunping, Hay Allan S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 23. P. 6708.
9. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Шетов Р.А., Микитаев А.К. // Материаловедение. 1999. № 2. С. 34.
10. Vitalini Daniele, Mineo Placido, Scamporrino Emilio // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 60.
11. Scamporrino Emilio, Vitalini Daniele, Mineo Placido // Macromolecules. 1999. V. 32. № 13. P. 4247.
12. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С. Пат. 2223977 Россия. 2004.
13. Miyatake Keniji, Hlil Antisar K., Hay Allan High // Macromolecules. 2001. 34. № 12. P. 4288.
14. Верховская З.Н. Дифенилолпропан. М.: Мир, 1971. С. 196.
15. Гордон А., Форд Р. Спутник химика М.: Мир, 1976.
16. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.
17. Билибин А. Ю., Шепелевский А. А., Савинова Т. Е., Скороходов С. С. А.с. 792834 СССР // Б.И. 1982. № 12. С. 8.

УДК 541.64:542.954

ОСОБЕННОСТИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СМЕСЕЙ ДИАНОВОГО И АЛИФАТИЧЕСКОГО ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

© 2010 г. Е. С. Жаворонок*, И. Н. Сенчихин*,**, Е. Ф. Колесникова***,
А. Е. Чалых*, М. Р. Киселев*, В. И. Ролдугин *

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

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

***Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского (МАТИ)
121552, ул. Оршанская, 3

Поступила в редакцию 05.05.2009 г.
Принята в печать 24.08.2009 г.

Методом ДСК исследовано отверждение диановых и алифатических эпоксидных олигомеров, а также их смесей. Показано, что для определения степени превращения, температуры стеклования и энергии активации отверждения данных систем целесообразно применение традиционного динамического способа с предварительным прогреванием образцов при постоянной температуре. Установлено, что отверждение диановых, алифатических эпоксидных олигомеров и их смесей алифатическим амином адекватно описывается уравнением Камала–Соро, а кажущаяся энергия активации отверждения составляет 61.4–55.7 кДж/моль по Флинну–Уоллу–Озаве или 54.7–48.5 кДж/моль по Киссинджеру и слабо изменяется с соотношением эпоксидных олигомеров.

Как известно [1, 2], существует два основных методических варианта термохимических исследований кинетики химических реакций, в частности отверждения эпоксидных олигомеров – изотермический и динамический. В первом случае эксперимент осуществляют при постоянной температуре, во втором – при постоянной скорости изменения температуры [2]. В литературе неоднократно обсуждали преимущества и недостатки этих способов. Так, в работах [3–5] утверждают, что изотермический режим метода ДСК мало чувствителен к изменениям в реакционной системе, происходящим после ее перехода в стеклообразное состояние, который, например, для ароматических эпоксиаминных систем обычно имеет место при степенях превращения около 85% [6, 7]. Преимущества динамического режима связывают с возможностью определять температуру стеклования T_g отверждающейся системы, которая может быть использована в качестве альтернативного параметра контроля отверждения [3–5].

Настоящая работа посвящена изучению методом ДСК кинетических закономерностей отверждения диановых и алифатических эпоксидных олигомеров (ЭО), а также их смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили диановый ЭО ЕРІКОТЕ 828, полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола Лапроксид 703 и аминный отвердитель – олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230. ЕРІКОТЕ 828 содержал 22.9 мас. % эпоксидных групп, $M_n = 380$, средняя функциональность по эпоксидным группам $f_o = 1.99$, по гидроксильным $f_{OH} = 0.14$, $T_g = 255$ К (ДСК, скорость нагревания 10 град/мин). Лапроксид 703 содержал 14.3 мас. % эпоксигрупп, $M_n = 730$, $f_o = 2.43$, $f_{OH} = 0.57$, $T_g = 202$ К (ДСК, скорость нагревания 10 град/мин). Jeffamine D-230 содержал 13.9 мас. % групп NH_2 , имел $M_n = 230$, средняя функциональность по группам $NH f_{NH} = 3.99$, $T_g = 200$ К (ДСК, скорость нагревания 10 град/мин).

Смеси ЭО готовили при комнатной температуре. Отвердитель вводили в стехиометрическом количестве по отношению к общему содержанию эпоксидных групп в смеси ЭО.

Исследования проводили на приборе “TA Instruments Q-100”. В изотермическом режиме олигомеры и их смеси отверждали в предварительно нагретой ячейке ДСК при постоянной температуре 333, 363 и 413 К. В динамическом режиме процесс отверждения осуществляли при постоянной скорости нагревания, которую варьировали в ин-

E-mail: zhavoronok_elena@mail.ru (Жаворонок Елена Сергеевна).

Таблица 1. Параметры уравнения (1)

Содержание Лапроксид 703 в смеси с ЕРИКОТЕ 828, мас. %	$\lg A$ [1/мин]	E_{T_g} , кДж/моль	$\lg A$ [1/мин]	E_{T_g} , кДж/моль
	смесь ЭО без отвердителя [9]		смесь ЭО с отвердителем	
0	32.7	157.8	102.2	445.9
30	29.1	127.3	96.8	400.6
50	28.8	118.1	93.4	376.3
70	28.3	109.9	82.4	325.6
100	27.4	103.6	79.5	303.9

тервале 2.5–30 град/мин. Отдельную серию экспериментов проводили на образцах с различной степенью конверсии (так называемая методика постполимеризации [8]). С этой целью композиции отверждали во внешнем термостате при постоянной температуре (333 ± 0.5 К) в течение заданного времени (до 300 мин). Через определенные промежутки времени специальным пробоотборником отбирали навески ($\approx 8-10$ мг), охлаждали их и помещали в ячейку калориметра. Такие образцы исследовали в динамическом режиме при скорости нагревания $w^+ = 10$ град/мин в диапазоне 100–523 К.

Температуру стеклования и площадь экзотермического пика рассчитывали с помощью программы TA Universal Analysis 2000 (V.4.2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно методом оптического клина было показано, что ЕРИКОТЕ 828 и Лапроксид 703 полностью совместимы во всем диапазоне составов и температур.

Динамический режим с использованием набора скоростей нагрева

Типичные термограммы ДСК, полученные при отверждении ЭО и их смесей алифатическим амином при разной скорости нагревания, представлены на рис. 1. Четко идентифицируются области расстекловывания неотвержденной смеси и унимодальный экзотермический пик, по которому находят тепловой эффект реакции отверждения (ΔH_T). При переходе от дианового к алифатическому ЭО наблюдается закономерное уменьшение теплового эффекта отверждения (от 420.5 до 108.4 Дж/г при $w^+ = 10$ град/мин соответственно) и сдвиг максимума экзотермического пика в область более высоких температур (от 393 К для ЕРИКОТЕ 828 до 438 К для Лапроксида 703). Интересно отметить, что экзотермический пик проявляется для всех исследованных образцов практически при одной и той же температуре 333 ± 3 К.

Полученные термограммы позволяют более детально рассмотреть процесс расстекловывания

в реакционноспособных композициях. На рис. 1а видно, что введение отвердителя в смесь олигомеров не нарушает фазовое состояние смесей олигомеров, поскольку для всех композиций ЕРИКОТЕ–Лапроксид наблюдается только один переход стеклования. Концентрационные зависимости температур стеклования (рис. 2) для бинарных и тройных систем при всех составах удовлетворительно описываются уравнением Фокса [9]. Следует отметить, что введение в состав смесей ЭО алифатического отвердителя смещает концентрационную зависимость T_g в область более низких температур.

С увеличением скорости нагревания температура стеклования сдвигается в область более высоких значений. Эту зависимость можно выразить простым экспоненциальным уравнением [1]

$$\lg(w^+) = \lg A - \frac{2.3E_{T_g}}{RT_g}, \quad (1)$$

где E_{T_g} – температурный коэффициент процесса расстекловывания. Величины $\lg A$ и E_{T_g} представляют собой константы, характеризующие тепловую подвижность фрагментов цепи, ответственных за процесс расстекловывания [1, 10]. Численные значения параметров $\lg A$ и E_{T_g} приведены в табл. 1. Для сравнения там же представлены аналогичные величины, рассчитанные по данным работы [9] для бинарных смесей ЭО в отсутствие отвердителя.

Видно, что увеличение содержания алифатического ЭО в смеси во всех случаях приводит к уменьшению температурного коэффициента расстекловывания, а добавление алифатического аминного отвердителя в смесь ЭО заметно повышает E_{T_g} . Этот эффект, по нашему мнению, связан, в соответствии с идеями Берштейна и Егорова [1], с усилением степени кооперативности движения молекул олигомеров вблизи температуры стеклования в присутствии молекул отвердителя.

С увеличением скорости нагревания наблюдается увеличение площади экзотермического пика и смещение его максимума в сторону более высоких температур (рис. 1б). Зависимость температуры, соответствующей этому максимуму, от скоро-

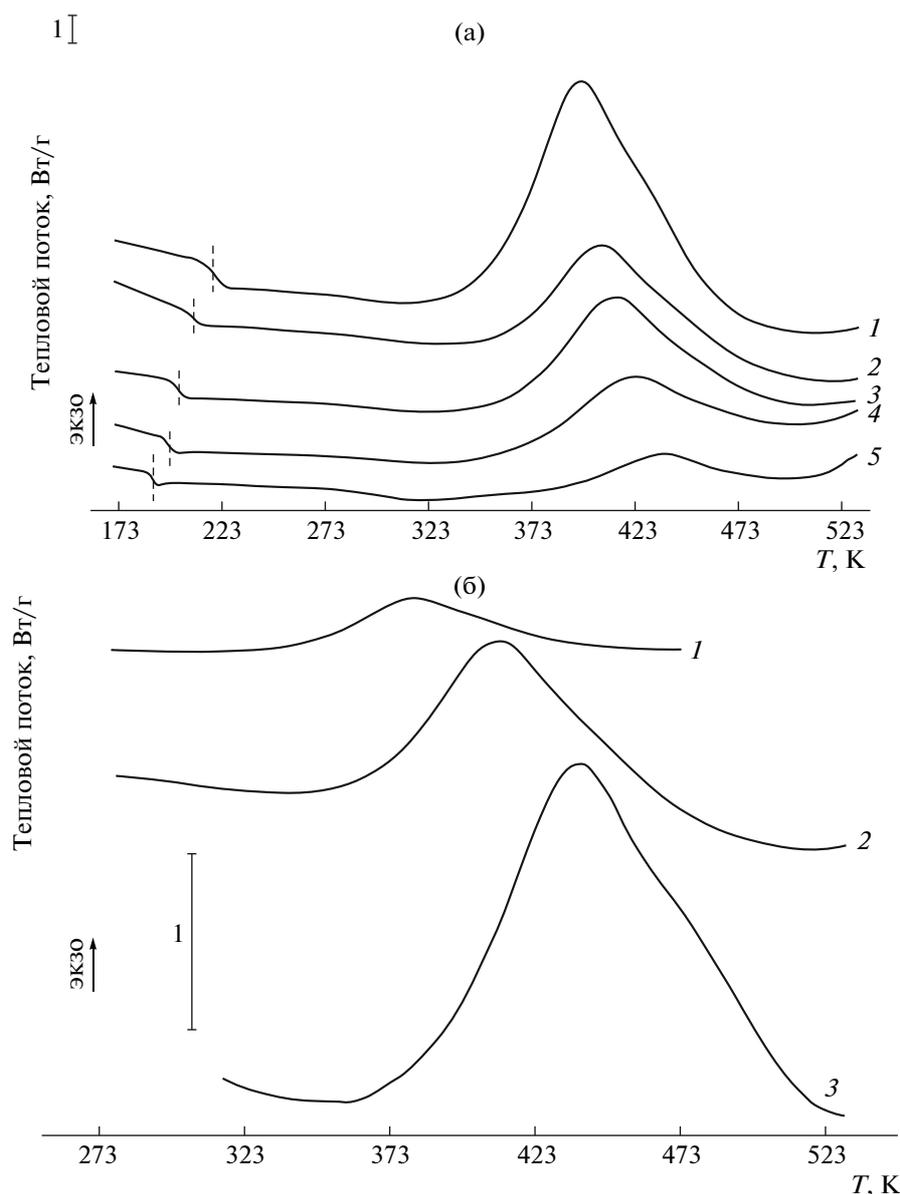


Рис. 1. Типичные термограммы ДСК отверждения ЭО и их смесей в динамическом режиме. а: при $w^+ = 10$ град/мин; содержание Лапроксида 703 в смеси с ЕРІКОТЕ 828 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 мас. % (5). б: содержание Лапроксида 703 в смеси с ЕРІКОТЕ 828 30 мас. %, скорость нагревания: 2.5 (1), 10 (2) и 30 град/мин (3).

сти сканирования дает возможность оценить кажущуюся энергию активации отверждения E'_a . В отличие от изотермического режима, когда для расчета E'_a необходимо проведение серии довольно длительных экспериментов при разной постоянной температуре, изоконверсионный вариант менее трудоемок; кроме того, он позволяет избежать погрешностей, связанных с нефиксируемым предотвращением или застекловыванием реакционной системы.

Наиболее простыми способами расчета E'_a , по данным изоконверсионного варианта динами-

ческого режима ДСК, являются метод Флинна–Уолла–Озавы (Flynn–Wall–Ozawa), который основан на уравнении [2, 11]

$$\ln(w^+) = C_{\text{FWO}} - \frac{E'_{\text{FWO}}}{R} \frac{1}{T_{\text{max}}} \quad (2)$$

и метод Киссинджера (Kissinger) [2, 11, 12]:

$$\ln\left(\frac{w^+}{(T_{\text{max}})^2}\right) = C_{\text{K}} - \frac{E'_{\text{K}}}{R} \frac{1}{T_{\text{max}}}, \quad (3)$$

где C_{FWO} и C_{K} – константы, E'_{FWO} и E'_{K} – кажущаяся энергия активации по Флинну–Уоллу–Озаве и Киссинджеру, T_{max} – температура, при которой

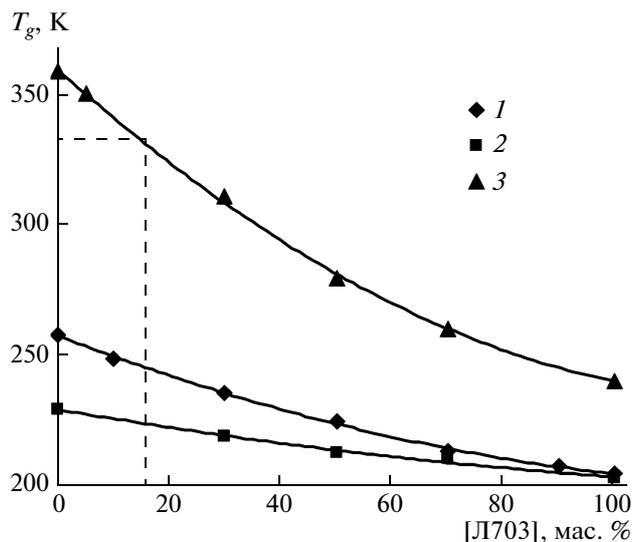


Рис. 2. Зависимости T_g от содержания Лапроксида 703 ([L703]) в смеси с ЕРІКОТЕ 828: 1 – бинарная система ЕРІКОТЕ 828–Лапроксид 703 [9]; 2 – тройная система ЕРІКОТЕ 828–Лапроксид 703–Jeffamine D-230 до начала отверждения ($t \rightarrow 0$); 3 – та же система, предельно отвержденная при 333 К. Штриховыми линиями показано содержание Лапроксида 703, соответствующее $T_g = T_{cure} = 333$ К.

наблюдается максимальная скорость химического процесса, т.е. пик экзотермы [2, 11].

Зависимости в координатах этих уравнений для смесей ЭО разного состава линейны (рис. 3), что позволяет рассчитать E'_a . Соответствующие величины, представленные в табл. 2, близки к литературным данным [13, 14] для различных эпоксиаминных систем. Следует отметить, что различие между E'_{FWO} и E'_K не превышает 13%, причем в обоих случаях кажущаяся энергия активации отверждения слабо изменяется с соотношением ЭО.

Динамический режим с предварительным прогреванием образцов

Типичные термограммы ДСК образцов смесей ЭО с введенным отвердителем, которые были предварительно прогреты в термошкафу в течение заданного времени, представлены на рис. 4. На них, как и в предыдущем варианте, наблюдается область расстекловывания частично отвержденной эпоксиаминной смеси и унимодальный экзотермический пик, соответствующий тепловому эффекту доотверждения образца. По мере увеличения времени предварительного прогревания (т.е. роста степени предотверждения образца) тепловой эффект закономерно уменьшается, а температура стеклования повышается. Таким образом, мы имеем возможность одновременно на-

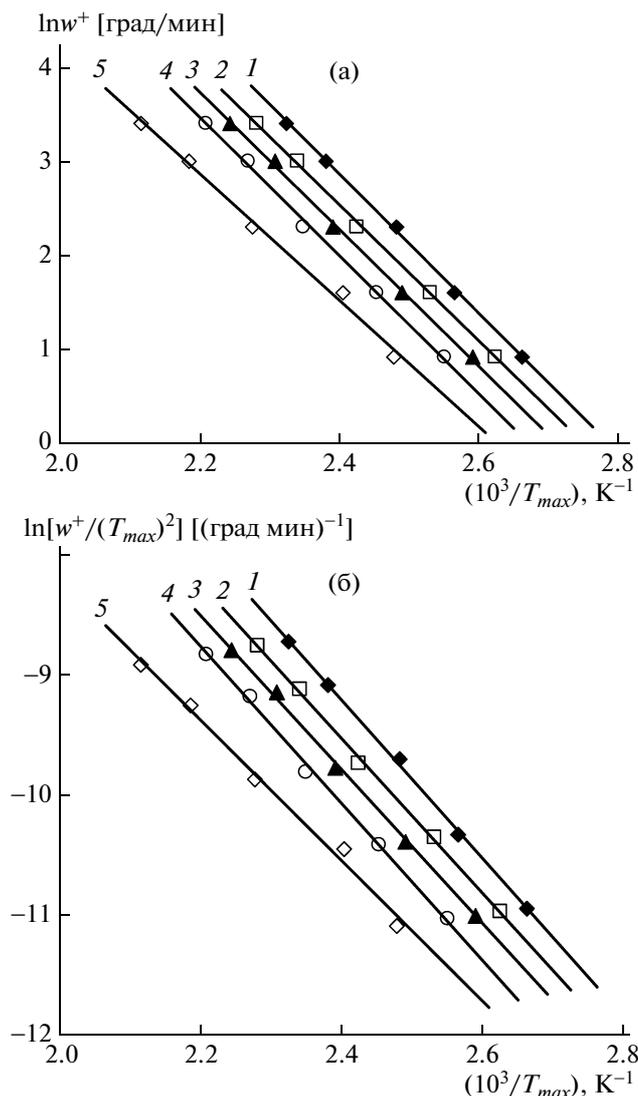


Рис. 3. Зависимости температуры пика экзотермы от скорости нагревания неотвержденных смесей ЭО в присутствии отвердителя в координатах уравнения Флинна–Уолла–Озавы (а) и Киссинджера (б) при содержании Лапроксида 703 в смеси с ЕРІКОТЕ 828 0 (1), 30 (2), 50 (3), 70 (4) и 100 мас. % (5).

блюдать изменение при отверждении и теплового эффекта, и температуры стеклования.

Исходя из значений общей ΔH_T и остаточной ΔH_R энтальпии, полученных при одном и том же значении w^+ , можно рассчитать степень превращения α_{dyn} по данным [2, 15, 16]

$$\alpha_{dyn} = 1 - \left(\frac{\Delta H_R}{\Delta H_T} \right)_{w^+ = \text{const}} \quad (4)$$

Зависимости температуры стеклования и α_{dyn} от времени предварительного прогревания приведены на рис. 5. Видно, что увеличение содержания алифатического ЭО замедляет отверждение и понижает температуру стеклования системы. От-

Таблица 2. Кажущаяся энергия активации отверждения смесей ЭО

Содержание Лапроксида 703 в смеси с ЕРІКОТЕ 828, мас. %	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	
	по Флинну–Уоллу–Озаве	по Киссинджеру
0	61.4	54.7
30	60.3	53.5
50	60.3	53.5
70	60.9	54.0
100	55.7	48.5

метим, что предельное значение α_{dyn} при содержании алифатического ЭО в смеси с диановым ЭО до 5 мас. % составляет 85–92%, тогда как для остальных исследованных составов $\alpha_{dyn} \rightarrow 100\%$.

Важной характеристикой отвержденных материалов является “предельно достижимая” при данной температуре отверждения температура стеклования $T_{g\infty}$. Мы оценивали величину $T_{g\infty}$ из кривых ДСК, полученных в динамическом режиме для предельно отвержденных эпоксиаминных систем (предварительно прогретых до 473 К в течение 260 мин). На таких кривых ДСК отсутствовал экзотермический пик, что свидетельствовало о полном отверждении системы. Полученные значения $T_{g\infty}$ были сопоставлены с экспериментальными величинами T_g , установленными для эпоксиаминных образцов того же состава, отвержденных при 333 К в течение 7 суток. Корреля-

цию между этими значениями иллюстрирует рис. 6. Видно, что при высоком содержании Лапроксида 703 в смеси с ЕРІКОТЕ 828 наблюдается хорошее соответствие между $T_{g\infty}$ и экспериментальной T_g , тогда как при низком его содержании первая величина заметно выше второй. Очевидно, это обусловлено тем, что отверждающаяся эпоксиаминная система переходит в стеклообразное состояние, вследствие чего химические процессы (а следовательно, и изменение T_g) резко замедляются. Именно этим, по-видимому, можно объяснить отмеченный выше эффект неполного отверждения при малом содержании Лапроксида 703. Из концентрационной зависимости T_g , представленной на рис. 2, следует, что при добавлении более 17 мас. % Лапроксида в смесь с ЕРІКОТЕ 828 можно достигнуть предельно возможной температуры стеклования уже при температуре отверждения 333 К.

Для количественного анализа кинетических зависимостей степени превращения обычно используют две группы выражений: уравнения n -го порядка и автокаталитические уравнения [2]. Уравнения первой категории подразумевают, что скорость превращения пропорциональна концентрации реагентов, и в общем виде могут быть записаны в следующей форме [2, 16–20]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{max} - \alpha)^n, \quad (5)$$

где $\frac{d\alpha}{dt}$ – скорость реакции, k – константа скорости, α_{max} – предельно достижимая степень пре-

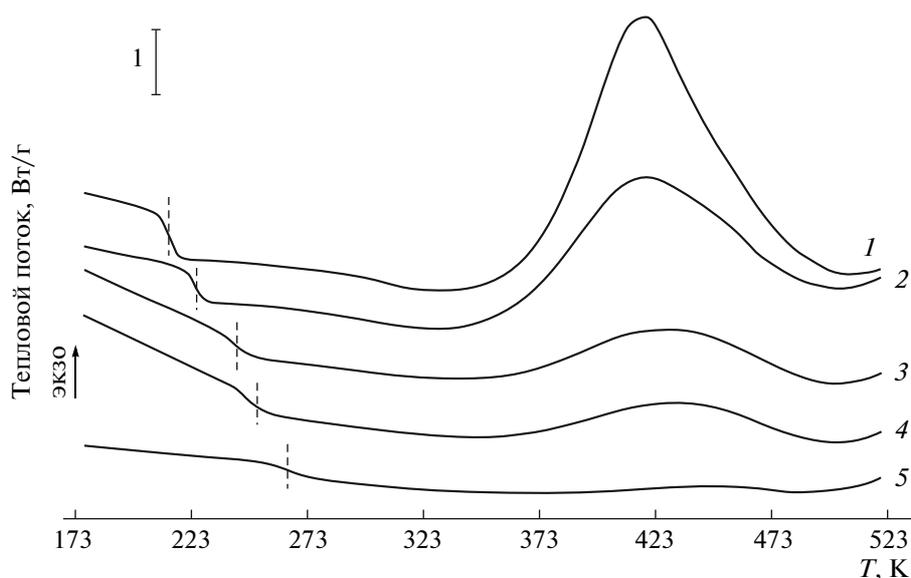


Рис. 4. Типичные термограммы ДСК предварительно прогретых смесей ЭО с введенным отвердителем при равновесном соотношении ЕРІКОТЕ 828 и Лапроксида 703. $\omega^+ = 10$ град/мин, время предварительного прогревания 0 (1), 90 (2), 195 (3), 245 (4) и 480 мин (5).

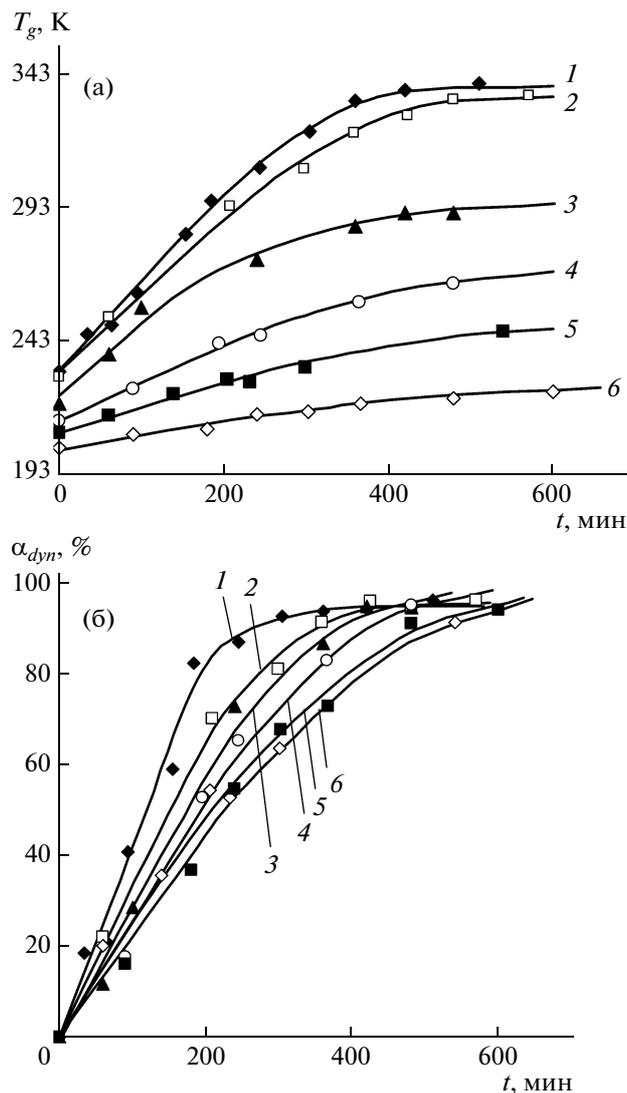


Рис. 5. Зависимости температуры стеклования (а) и степени превращения (б) смесей ЭО, отверждаемых Jeffamine 230 при постоянной температуре 333 К, от времени при содержании Лапроксида 703 в смеси с ЕРІКОТЕ 828 0 (1), 5 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5) и 100 мас. % (6).

вращения, вводимая для учета приостановления химических процессов при гелеобразовании [18].

Уравнения второй категории подразумевают, что по крайней мере один из продуктов реакции способен ее ускорять. Они довольно разнообразны. Одним из наиболее часто используемых выражений является уравнение Камала–Соро (Kamal–Sourour) [18, 21]

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(\alpha_{max} - \alpha)^n \quad (6)$$

Здесь k_1 и k_2 – константы скорости, m и n – порядки реакций. Часто k_1 связывают с реакцией между эпоксидными и аминогруппами, а k_2 – с автокаталитической реакцией с участием гидроксиль-

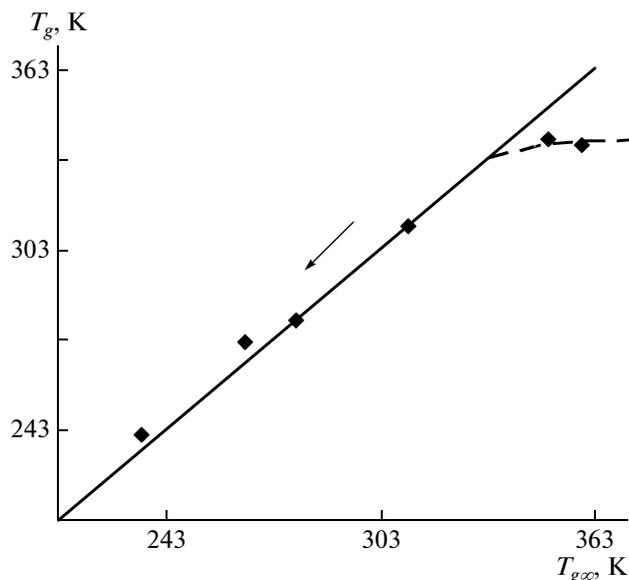


Рис. 6. Корреляция между T_g^∞ и T_g , определенной экспериментально. Прямая обозначает линию с углом наклона 45° ; стрелкой показано увеличение содержания Лапроксида 703 в смеси с ЕРІКОТЕ 828.

ных групп, появляющихся в результате предыдущей реакции.

Уравнение (5) не представляет трудности для аналитического решения. Значения его параметров, полученные по линеаризованным зависимостям в координатах $\lg\left(\frac{d\alpha_{dyn}}{dt}\right) = f(\lg(\alpha_{dyn,max} - \alpha_{dyn}))$, приведены в табл. 3. Константы уравнения (6), также представленные в табл. 3, были рассчитаны по аппроксимационным кривым (рис. 5б) методом графического подбора коэффициентов. Сопоставление констант дает важную информацию об исследуемых системах. Отметим, что при отверждении индивидуального Лапроксида 703 в исходной эпоксиаминной системе с самого начала содержится достаточное количество гидроксильных групп, главным образом за счет Лапроксида ($f_{OH} = 0.57$). Итак, если считать, что группы ОН катализируют реакцию эпокси- и аминогруппы, то отверждение изначально протекает каталитически. Тогда константа k в уравнении (5) связана с протеканием именно каталитических процессов. Кроме того, при отверждении индивидуального дианового ЭО, содержащего значительно меньше групп –ОН ($f_{OH} = 0.14$), при $\alpha_{dyn} \rightarrow 0$, по-видимому, имеет место некаталитическое взаимодействие. По мере накопления гидроксильных групп, однако, процесс довольно быстро становится каталитическим. Из сопоставления уравнений (5) и (6) следует, что $k = k_1 + k_2\alpha^m$, поэтому для систем со значительным количеством Лапроксида 703 (≥ 30 мас. %) на начальном этапе

Таблица 3. Значения констант уравнений (5) и (6)

Содержание Лапроксида 703 в смеси с ЕРИКОТЕ 828, мас. %	$k \times 10^3$, мин ⁻¹	α_{max} , %	n	$k_1 \times 10^3$	$k_2 \times 10^3$	α_{max} , %	m	n
				мин ⁻¹				
	уравнение (5)				уравнение (6)			
0	8.65	85	0.4	2.60	9.80	85	0.7	0.5
5	4.67	91	0.4	3.47	3.80	91	1.2	0.6
30	3.65	99	0.5	3.59	1.22	99	1.7	0.6
50	3.27	99	0.5	3.20	1.00	99	1.7	0.6
70	2.92	99	0.6	2.89	1.40	99	1.7	0.7
100	2.66	100	0.6	2.66	1.31	100	1.7	0.7

(при $\alpha_{dyn} \rightarrow 0$) $k = k_1$, и обе эти константы характеризуют каталитическое взаимодействие эпоксидных и аминогрупп.

Одновременное определение температуры стеклования и степени превращения позволяет получить дополнительные характеристики отверждающейся системы. Взаимосвязь указанных параметров может быть выражена уравнением ДиБенедетто [22]

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_\alpha - F_\alpha}{\varepsilon_0 - F_0}\right)\alpha}{1 - \left(1 - \frac{F_\alpha}{F_0}\right)\alpha}, \quad (7)$$

где T_{g0} – температура стеклования исходной системы ($\alpha = 0$), $\frac{F_\alpha}{F_0} = \lambda$ – отношение подвижностей фрагментов полимерного продукта реакции со

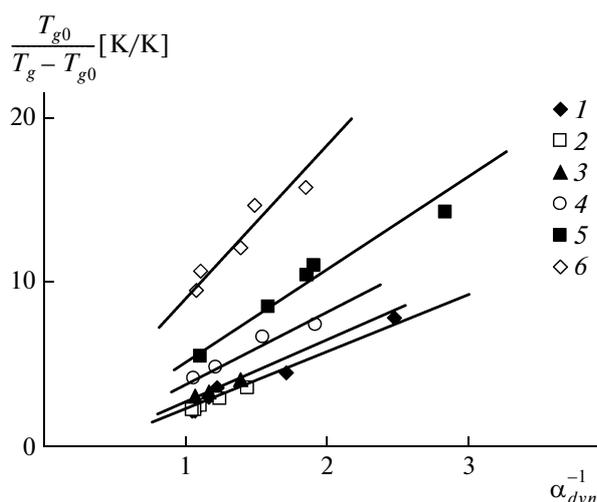


Рис. 7. Зависимости температуры стеклования отверждаемых смесей ЭО от степени превращения в координатах уравнения ДиБенедетто при содержании Лапроксид 703 в смеси с ЕРИКОТЕ 828 0 (1), 5 (2), 30 (3), 50 (4), 70 (5) и 100 мас. % (6).

степенью превращения α и смеси исходных мономеров ($\alpha = 0$), а $\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_0}$ – отношение, связанное с энергией когезии пространственной сетки и исходных олигомеров: $\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_0} = \frac{\rho_0 M_\alpha}{\rho_\alpha M_0} \left[\frac{\delta_\alpha}{\delta_0} \right]^2$, ρ_α и ρ_0 – плотность, M_α и M_0 – ММ повторяющегося звена, δ_α и δ_0 – параметр растворимости полимера в шшитом (при степени превращения α) и в несшитом ($\alpha = 0$) состояниях [15, 22–26]. Обычно отношение $\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_0}$ принимают равным единице, однако, как свидетельствуют данные работ [22, 23], это равенство является лишь грубым приближением.

Экспериментальные зависимости $T_g(\alpha_{dyn})$ в координатах уравнения ДиБенедетто при достаточно высоких степенях превращения можно аппроксимировать прямыми (рис. 7). Рассчитанные по ним значения λ и $\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_0}$ изменяются соответственно от 0.68 и 1.29 для ЕРИКОТЕ 828 до 0.97 и 1.11 для Лапроксида 703. Как известно [27], для широкого ряда термореактивных материалов параметр λ изменяется от 0.31 до 0.70, а в случае некоторых эпоксиаминных систем (обычно ароматических) – в пределах 0.46–0.58. В нашем случае λ имеет повышенное значение и с увеличением содержания алифатических фрагментов закономерно приближается к единице. Это свидетельствует о том, что подвижность фрагментов шшитой эпоксиаминной сетки близка к подвижности фрагментов исходной эпоксиаминной смеси, а разница между “предельной” T_{g0} и наибольшей из достижимых в данных условиях отверждения температур стеклования минимальна (что и наблюдается в реальности). Отношение $\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon_0}$, как и предполагалось, отличается от единицы и последовательно уменьшается с увеличением доли алифатических фрагментов в системе.

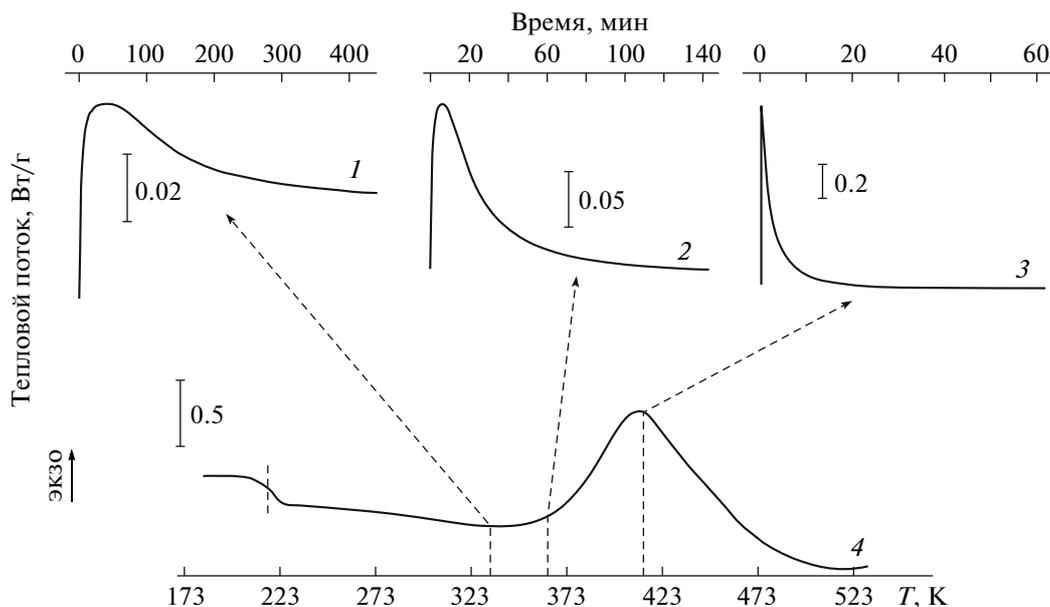


Рис. 8. Термограммы ДСК отверждающейся смеси ЕРІКОТЕ 828–Лапроксид 703 = (70 : 30 мас. %), полученные в изотермическом (1–3) и динамическом (при $w^+ = 10$ град/мин) (4) режимах. Температура изотермического отверждения 333 (1), 363 (2) и 413 К (3).

Изотермический режим

Типичные термограммы ДСК, полученные при отверждении ЭО и их смесей в изотермическом режиме, представлены на рис. 8. Видно, что тепловыделение при отверждении как индивидуальных ЭО, так и их смесей характеризуется уни-модальным экзотермическим пиком. Следует отметить, что при переходе от дианового ЕРІКОТЕ 828 к алифатическому Лапроксид 703 фиксируемый в изотермическом эксперименте (333 К) общий тепловой эффект понижается от ≈ 327.5 до 118.6 Дж/г.

Степень превращения, по данным изотермического режима, рассчитывается по формуле [2, 15, 23, 28, 29]

$$\alpha_{iso} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T}, \quad (8)$$

где ΔH_t – количество тепла, выделившееся в результате реакции к моменту времени t , ΔH_T – общее количество тепла, выделившееся в результате реакции.

Как уже было показано выше, при высоком содержании ЕРІКОТЕ 828 в смеси наступает момент, когда температура стеклования реакционной смеси достигает температуры отверждения, т.е. происходит застекловывание системы, что приводит к торможению химических процессов. Данное явление отмечено в литературе для других эпоксиаминных систем [3, 15, 30, 31]. Это означает, что за ΔH_T нельзя принимать общее количество тепла, определяемое по кривой ДСК в изо-

термическом режиме. Для устранения этого эффекта в работе [1] предлагается после завершения изотермического цикла отверждения подвергнуть полученный образец нагреванию с постоянной w^+ до высоких температур с целью определения “остаточной” теплоты реакции. Авторы [23] используют в качестве ΔH_T общее количество тепла, выделившееся в результате реакции при исследовании в динамическом режиме ($w^+ = 3$ град/мин).

Кроме того, как было отмечено выше, температура начала заметного протекания химических процессов при отверждении смесей ЕРІКОТЕ 828–Лапроксид 703–Jeffamine D-230 составляет 333 К. При проведении изотермического отверждения при температурах от 333 К и выше (рис. 8) видно, что до достижения постоянной температуры отверждения уже происходит химическое взаимодействие, обеспечивающее определенную степень превращения. Часть тепла, выделившегося на начальной стадии отверждения, не фиксируется на изотермической кривой ДСК. Этот эффект тем больше, чем выше температура изотермического отверждения. Следовательно, изотермические измерения в каждом конкретном случае требуют повторного динамического измерения ДСК. Таким образом, изотермический метод ДСК менее информативен для характеристики отверждения смесей дианового и алифатического ЭО, чем динамический.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
2. Boey F.Y.C., Qiang W. // Polymer. 2000. V. 41. № 3. P. 2081.
3. Куличихин С.Г., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Самардуков Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 533.
4. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Балашов И.Н., Казаков С.И., Малкин А.Я. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1331.
5. Казаков С.И., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Кольшикин В.А. // Клеи. Герметики. Технологии. 2004. № 3. С. 13.
6. Schawe J.E.K. // Thermochim. Acta. 2002. V. 388. P. 299.
7. Nunez L., Fraga L., Castro A., Nunez M.R., Villanueva M. // Polymer. 2001. V. 42. P. 3581.
8. Schawe J.E.K. // UserComm. 2004. V. 1. № 18. P. 13.
9. Сенчихин И.Н., Сотникова Е.Ф., Жаворонок Е.С., Киселев М.Р., Чалых А.Е. // Успехи в химии и химич. технологии: сб. науч. тр. 2007. Т. 21. № 3. С. 77.
10. Энциклопедия полимеров. М.: Совет. энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 489.
11. Barral L., Cano J., Lopez J., Lopez-Bueno I., Nogueira P., Abad M.J., Ramirez C. // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. P. 1231.
12. Lee J.-Y., Shim M.-J., Kim S.-W. // Thermochim. Acta. 2001. V. 371. P. 45.
13. Barton J.M. // Advances in Polymer Science: Epoxy Resins and Composites. Berlin; Heidelberg: Springer, 1985. P. I. V. 72. P. 111.
14. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
15. Morancho J.M., Salla J.M. // Polymer. 1999. V. 40. P. 2821.
16. De Miranda M.I.G., Samios D. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 3. P. 325.
17. Wisanrakkit G., Gillham J.K., Enns J.B. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. № 7–8. P. 1895.
18. Musto P., Martuscelli E., Ragosta G., Mascia L. // Polymer. 2001. V. 42. P. 5189.
19. Prime R.B., Sacher E. // Polymer. 1972. V. 13. P. 455.
20. Kenny J.M., Trivisano A. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 19. P. 1426.
21. Trivisano A., Maffezzoli A., Kenny J.M., Nicolais L. // SAMPE: materials of the 35 Int. Symp. Covina (Calif.). 1990. P. 590.
22. Pascault J.P., Williams R.J.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. P. 85.
23. Enns J.B., Gillham J.K. // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 2567.
24. Rohr D.F., Klein M.T. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. P. 1210.
25. Chiou P.-L., Letton A. // Polymer. 1992. V. 33. № 18. P. 3925.
26. Rajagopalan G., Gillespie J.W., Jr., McKnight S.H. // Polymer. 2000. V. 41. P. 7723.
27. Boey F.Y.C., Qiang W. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. P. 511.
28. Varley R.J., Hodgkin J.N., Hawthorne D.G., Simon G.P., McCulloh D. // Polymer. 2000. V. 41. P. 3425.
29. Wu X., Chen Y., Tang J. // SAMPE: materials of the 35 Int. Symp. Covina (Calif.). 1990. P. 2017.
30. Montserrat S., Roman F., Colomer P. // Polymer. 2003. V. 44. P. 101.
31. Lange J., Altmann N., Kelly C.T., Halley P.J. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5949.

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ РАСТВОРОВ В ПРОЦЕССЕ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН МФ-4СК–ПОЛИАНИЛИН И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ¹

© 2010 г. И. В. Фалина, Н. П. Березина

Кубанский государственный университет
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149

Поступила в редакцию 11.03.2009 г.

Принята в печать 25.08.2009 г.

Исследована кинетика диффузионного переноса растворов через ионообменные мембраны МФ-4СК и МК-40 в процессе матричного синтеза полианилина в зависимости от состава растворов, природы инициатора и полимерной матрицы. Выявлено влияние условий модифицирования базовой мембраны на ее физико-химические характеристики. Найдены условия синтеза для получения композитов типа МФ-4СК–полианилин (эмеральдин) с оптимизированным набором проводящих и диффузионных характеристик. Оценен вклад электронной проводимости в суммарную протон-электронную проводимость композитных пленок.

В настоящее время исследования нанокompозитных мембранных материалов привлекают большое внимание, что вызывает стремительный рост количества публикаций. Особый интерес проявляется к композитным материалам, содержащим полианилин (ПАНИ), который относится к классу “органических металлов” благодаря его электронной проводимости в сочетании с достоинствами органических полимеров. Уникальная химия ПАНИ, связанная с его блочной структурой и редокс-гетерогенностью [1–3], придает ему чувствительность к воздействиям окислителей и восстановителей. Это свойство, способствующее переходу в проводящее (допированное) и непроводящее (дедопированное) состояния полианилина, называется химической памятью [2, 4]. Хорошо известно, что природа допанта, в качестве которого могут выступать различные заряженные полимерные матрицы, имеет существенное значение для формирования морфологических свойств композитов и их поведения в разного рода электрохимических устройствах [2].

Несмотря на значительное число публикаций, посвященных получению наноразмерных структур с участием ПАНИ, недостаточно исследованными остаются механизмы формирования ПАНИ в структурных полостях различных ионообменных мембран в процессе химического син-

теза. В то же время композиты на основе ионообменных мембран, когда полимерная пленка может быть получена в “свободном” состоянии, а не на поверхности электрода, представляют интерес как материал для применения в электромембранных процессах разделения [5], в топливных элементах [6], в сенсорных устройствах [7], а также для получения антикоррозионных покрытий [8].

В ряде работ были приведены результаты получения нанокompозитных мембран на основе отечественных перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и ПАНИ [9–11]. Было обнаружено, что свойства композитов существенно зависят от параметров химического синтеза, т.е. от концентрации рабочих растворов и времени контакта. В данной работе представлены результаты исследования диффузионных явлений при выполнении матричного синтеза ПАНИ с помощью редокс-систем (инициаторов полимеризации) разной природы и применении базовых матриц различной структуры. Измеряли также диффузионные и проводящие характеристики композитов, полученных в разных условиях синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты и методы исследования

В работе были исследованы перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК (партии 29, промышленной партии и экструзионная, модифицированная кислым фосфатом циркония (МФ-4СК/Zr)) производства Открытого акционерного общества “Пластполимер”

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-08-00609).

E-mail: irina_falina@mail.ru (Фалина Ирина Владимировна).

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованных мембран в набухшем состоянии

Мембрана	Толщина, см	Обменная емкость, ммоль/г	Влагоемкость, г H ₂ O/г	Удельная влагоемкость, моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
МФ-4СК (партия 29)	0.015–0.023	0.70	0.26	20.6
МФ-4СК (промышленная партия)	0.032–0.033	0.56	0.23	22.8
МФ-4СК/Zr	0.010	1.32	0.314	13.2
МК-40	0.060	1.55	0.40	14.3

(г. Санкт-Петербург²), а также гетерогенная сульфокатионитовая мембрана МК-40 производства Открытого акционерного общества “Щекиноазот” (г. Щекино). Мембраны МФ-4СК партии 29 и промышленной партии подвергали окислительно-термической подготовке по стандартной методике [12]. Физико-химические характеристики протонной формы данных мембран приведены в табл. 1.

В ходе эксперимента использовали следующие реактивы: анилин (дважды перегнанный в вакууме), H₂SO₄ (ос.ч.), FeCl₃ · 6H₂O, (NH₄)₂S₂O₈, K₂S₂O₈, HIO₃. Остальные реактивы – квалификации х.ч.

Использовали методики эксперимента для определения интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости, электропроводности и равновесных свойств мембран, описанные ранее в работах [9, 10, 13] (погрешность не более 5%).

Матричный синтез полианилина

Композитные мембраны готовили двумя различными способами. В первом варианте синтеза (серия I) композиты получили в результате синтеза ПАНИ методом последовательной диффузии растворов из камеры I в камеру II (вода), разделенных мембраной. Мембрану в H⁺-форме предварительно выдерживали в растворе 0.01 М анилина и 0.5 М H₂SO₄ в течение недели, а затем вертикально закрепляли между камерами двухкамерной ячейки (схема синтеза приведена на рис. 1). Камеру I заполняли раствором смеси 0.01 М анилина и 0.5 М H₂SO₄, а камеру II – дистиллированной водой. При этом регистрировали сопротивление R в камере II, снабженной платиновыми электродами, с помощью измерителя иммитанса E 7-21 при частоте 1 кГц. Диффузионный перенос раствора 0.01 М анилина и 0.5 М H₂SO₄ проводили 1 ч. Эту процедуру повторяли при последующей диффузии раствора 0.01 г-экв/л

инициатора полимеризации (концентрацию рассчитывали с учетом химического эквивалента для окислительно-восстановительных реакций) в смеси с 0.5 М раствором H₂SO₄ в течение 3 ч. В камере II на каждом этапе заливали свежую порцию дистиллированной воды. В качестве инициатора полимеризации анилина, который помещали в камеру I, использовали растворы (NH₄)₂S₂O₈, FeCl₃ или HIO₃. На этой стадии происходит матричный синтез полианилина и получается нанокомпозит МФ-4СК–ПАНИ.

Во втором варианте (серия II) синтез проводили в статических условиях. Образцы мембран в H⁺-форме предварительно выдерживали в растворе 0.1 М анилина с 0.5 М H₂SO₄ в течение 1 суток. Затем мембраны приводили в контакт с растворами инициаторов полимеризации: (NH₄)₂S₂O₈; (NH₄)₂S₂O₈ + 0.5 М H₂SO₄; K₂S₂O₈; K₂S₂O₈ + 0.5 М H₂SO₄; FeCl₃; FeCl₃ + 0.5 М H₂SO₄. При этом концентрацию инициаторов варьировали; применяли 0.01, 0.05 и 0.1 г-экв/л. Синтез осуществляли в течение 3 ч.

Исследование насыщения мембраны МФ-4СК ионами фениламмония (ФА⁺) выполняли также в статических условиях. Для этого образцы мембраны в H⁺-форме приводили в контакт с растворами анилина концентраций 0.01, 0.05 и 0.1 моль/л в присутствии 0.5 М H₂SO₄ в течение 3 ч.

После синтеза мембраны отмывали водой с контролем сопротивления воды над мембраной и приводили в равновесие с раствором 0.5 М H₂SO₄. Затем измеряли электросопротивление и определяли интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости композитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена схема химического синтеза ПАНИ в полимерной матрице сульфокатионитовой мембраны. На стадии насыщения мембраны ионами ФА⁺ (рис. 1а) происходит их интеркаляция в мембрану по механизму ионного обмена с протонами и необменной сорбции [14], а также самоорганизация заряженных мономеров, пред-

² Авторы выражают благодарность С.В. Тимофееву и Л.П. Бобровой за предоставленные образцы перфторированных мембран МФ-4СК.

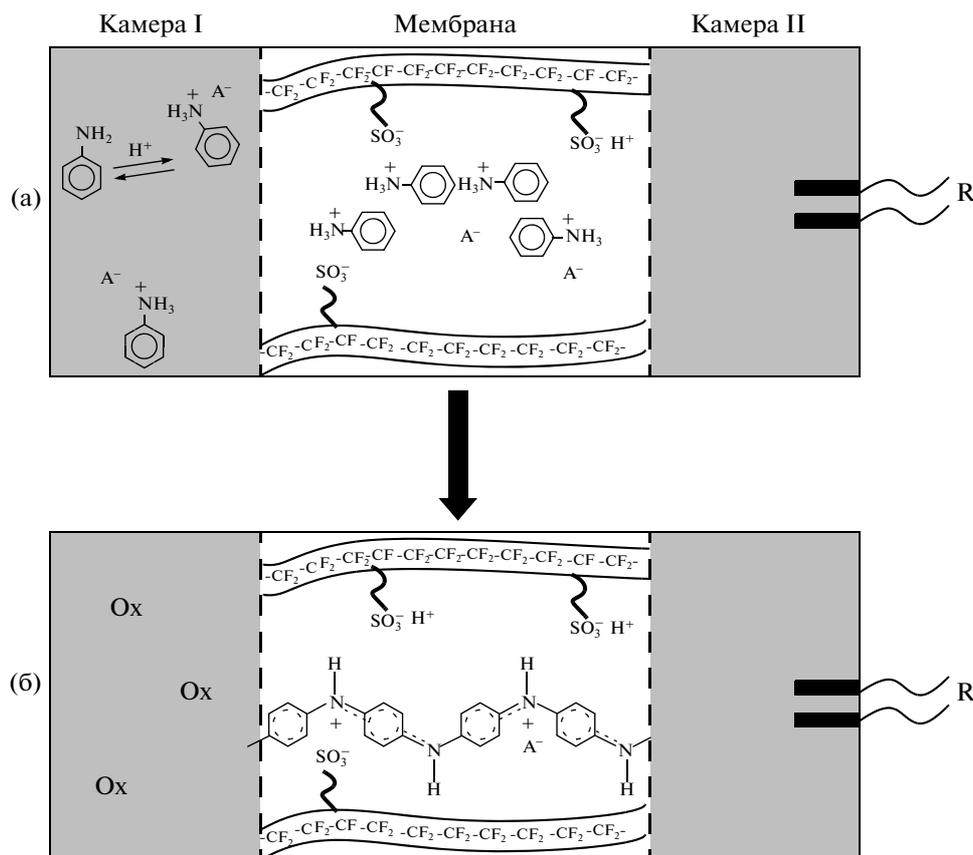


Рис. 1. Схема синтеза полианилина в матрице сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК методом последовательной диффузии растворов (камера I) в воду (камера II): а – стадия диффузионного переноса мономера через мембрану, б – стадия полимеризации мономера в объеме мембраны под действием инициатора (Ox).

шествующая образованию ароматических полимерных цепей ПАНИ. Автокаталитический характер реакции, сорбционные и гидрофильные характеристики композитных мембран были представлены и обсуждены в работах [15, 16]. На рис. 1б показана схема образования композита МФ-4СК–ПАНИ после полимеризации мономера под действием инициатора полимеризации (Ox). Окраска образующегося композита зависит от условий синтеза и может изменяться от голубой и изумрудно-зеленой до черно-зеленой или черной [9]. Как было показано в работах [1–4], ПАНИ в форме эмеральдина имеет блочную структуру, характеризуется чередованием хинон-иминных и аминных звеньев. В полуокисленном состоянии (эмеральдин) он обладает электронной (“металлической”) проводимостью, обусловленной переносом делокализованных электронов по цепи сопряженных связей. Образование этой формы ПАНИ придает неокрашенной прозрачной мембране МФ-4СК изумрудно-зеленый цвет. Возможны промежуточные состояния степеней окисления ПАНИ, а также переход в полностью восстановленное состояние – лейкоэмеральдин

или в полностью окисленное состояние – перниранилин [2, 3].

Природа базовой матрицы

Была проведена полимеризация анилина методом последовательной диффузии рабочих растворов в различных матрицах (серия I). На рис. 2 представлены кинетические зависимости переноса раствора инициатора полимеризации 0.01 г-экв/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с 0.5 М H_2SO_4 через мембраны МФ-4СК и МФ-4СК, наполненную неорганическим ионообменником – кислым фосфатом циркония (МФ-4СК/Zr), а также гетерогенную сульфокатионитовую мембрану МК-40. Процесс проводили без перемешивания. Тангенс угла наклона этих зависимостей $\Delta R^{-1}/\Delta \tau$ имеет физический смысл скорости диффузионного переноса электролита через мембрану. Видно, что на кинетической зависимости, снятой для мембран МФ-4СК и МФ-4СК/Zr, наблюдается площадка торможения переноса раствора в течение 30 мин, и только после этого периода начинается линейное повышение концентрации электролита

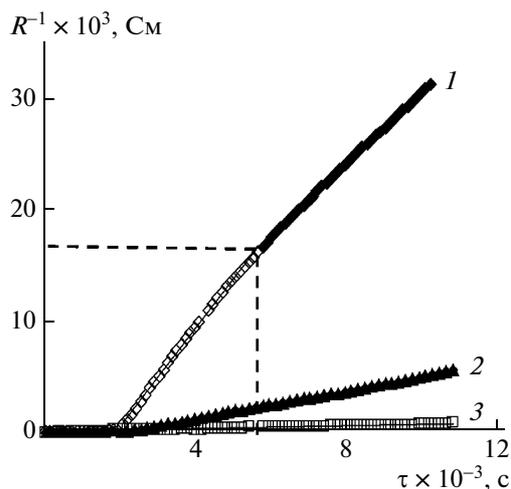


Рис. 2. Влияние структурного типа и природы полимерной матрицы МФ-4СК/Zr (1), МФ-4СК (2) и МК-40 (3) на кинетику диффузионного переноса инициатора полимеризации 0.01 г-экв/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с 0.5 М H_2SO_4 в процессе синтеза ПАНИ.

в камере II. Наличие этой площадки можно объяснить задержкой в проникновении электролитов через диффузионный слой у поверхности мембраны в камере I. Возможно, данная причина не является единственной, поскольку в камере II может формироваться встречный поток растворителя, который ослабляет действие градиента концентрации электролита.

В то же время в таких же условиях эксперимента для мембраны МК-40 проводимость в камере II возрастает сразу после начала процесса. Следует отметить нестабильный характер измеряемых значений проводимости раствора в камере II, который может быть объяснен одновременным действием нескольких факторов. Поверхность гетерогенной мембраны неоднородная и содержит участки ПЭ, набухшей смолы КУ-2 и крупные поры на стыке этих разнородных полимеров [17]. Как показано в последнее время [17] методом сканирующей электронной микроскопии, гетерогенные мембраны МК-40 имеют только 25% так называемой активной поверхности, осталь-

ная часть блокирована ПЭ. Отсутствие площадки на кривой означает, что полимеризующий раствор легко входит в поровое пространство мембраны уже в первые минуты процесса через поры диаметром 10^4 нм, в то время как электролиту сложнее проникнуть через тонкие каналы мембраны МФ-4СК с эффективным радиусом пор менее 100 нм [18]. С течением времени проявляется лабиринтный эффект неравномерного переноса раствора, связанный с наличием включений ПЭ и затруднениями проникновения раствора к участкам ионообменной смолы. Это приводит к волнообразной форме кинетической зависимости. В табл. 2 представлены значения коэффициентов диффузионной проницаемости выбранных матриц по отношению к рабочим растворам. Как видно, для мембраны МК-40 диффузионная проницаемость по отношению к 0.5 М H_2SO_4 после синтеза не изменяется. Мембрана МК-40 в результате модифицирования приобрела зеленый цвет только со стороны камеры I, а со стороны камеры II сохранила исходную окраску. В результате влияние ПАНИ на свойства мембраны МК-40 не так существенно, как на свойства мембраны МФ-4СК, поскольку поровое пространство МК-40 остается свободным для трансмембранного переноса.

Из рис. 2 следует, что на кинетической зависимости переноса рабочих растворов через гибридную мембрану МФ-4СК/Zr наблюдается явный излом и торможение переноса через ~1.5 ч после начала синтеза. В табл. 2 приведены значения диффузионной проницаемости МФ-4СК/Zr по отношению к раствору инициатора полимеризации для двух участков кинетической кривой (I и II). Видно, что через 1.5 ч диффузионная проницаемость мембраны снижается на 25%. Это, вероятно, связано с эффектом блокировки путей переноса электролита через мембрану ПАНИ.

Из данных табл. 2 также видно, что диффузионная проницаемость мембраны значительно выше, чем исходной. Анализ зависимости диффузионной проницаемости от удельной влагоемкости мембраны (табл. 1) показывает, что такой интенсивный диффузионный перенос через мембрану, модифицированную кислым фосфатом цирко-

Таблица 2. Диффузионные характеристики мембран до и после синтеза

Базовая матрица	Значения $P \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$			
	0.5 М H_2SO_4	0.01 М анилин + 0.5 М H_2SO_4	0.01 г-экв/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0.5 М H_2SO_4	0.5 М H_2SO_4 (после синтеза)
МФ-4СК	2.22	1.64	1.01	1.72
МК-40	0.26	—	0.29	0.27
МФ-4СК/Zr	—	3.49	3.03 (I участок) 2.23 (II участок)	4.24

ния, не связан с величиной удельной влагоемкости мембраны, которая в данном случае значительно ниже, чем для других исследованных образцов. Значит, включения дисперсии частиц кислого фосфата циркония оказывают расклинивающий эффект на матрицу мембраны МФ-4СК, что вызывает увеличение порового пространства [19, 20]. Полученный композит МФ-4СК/Zr-ПАНИ имеет неоднородную “мраморную” окраску, что свидетельствует о неравномерном распределении включений кислого фосфата циркония в мембране и на ее поверхности. Это препятствует образованию цепей ПАНИ и проникновению их в матрицу. Таким образом, ПАНИ можно назвать “электрохромным зондом”, который определяет степень равномерности распределения заряженных участков полимера.

Дальнейшие исследования проводили с мембраной МФ-4СК.

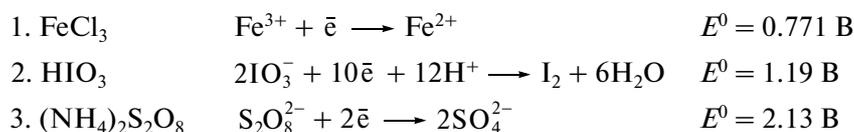
Природа и состав полимеризующих растворов

Была исследована кинетика переноса полимеризующих растворов через базовую мембрану на разных стадиях синтеза. Для этого матричный синтез ПАНИ проводили методом последовательной диффузии рабочих растворов (серия I). На рис. 3 представлены кинетические зависимости переноса рабочих растворов (0.5 М H₂SO₄; 0.01 М анилина + 0.5 М H₂SO₄; 0.01 г-экв/л FeCl₃ + 0.5 М H₂SO₄), полученные при измерении проводимости в камере II. Кинетические зависимости меняют свой наклон при изменении природы раствора: добавление к кислоте анилина (кривая 2) или инициатора полимеризации (кривая 3) приводит к торможению переноса на ~40%. Снижение скорости переноса в первом случае свидетельствует о том, что мембрана заполнена ионами ФА⁺, а также, возможно, содержит и непротонированный анилин. Как показано в работе [14],

анилин способен накапливаться в объеме мембраны как вследствие ионного обмена и необменной сорбции в виде ионов ФА⁺, так и из-за гидрофобного взаимодействия с боковыми цепями перфторированной матрицы. Константа *K* равновесного распределения анилина между водным раствором и фазой перфторированной мембраны составляет 1.03×10^3 .

Диффузия через мембрану раствора, содержащего 0.01 М FeCl₃ + 0.5 М H₂SO₄, не вызывает существенного изменения скорости переноса, хотя ионы фениламмония полимеризуются в фазе мембраны, образуя ПАНИ в форме эмеральдина. На это указывает появление характерного изумрудно-зеленого окрашивания мембраны, которая до полимеризации была бесцветной и прозрачной. Спектры поглощения в УФ- и видимой области для композитов, полученных в аналогичных условиях, приведены и обсуждены в работах [9, 21]. Расчет интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости *P* показал, что уменьшение проницаемости мембраны по отношению к растворам кислоты, содержащим анилин (0.01 М анилина + 0.5 М H₂SO₄) или инициатор полимеризации (0.01 М FeCl₃ + 0.5 М H₂SO₄), по сравнению с переносом серной кислоты через базовую мембрану составляет ~30%.

Известно использование достаточно широкого круга окислителей в качестве инициаторов полимеризации анилина [22–26]. В задачу настоящей работы входило изучение влияния природы инициаторов полимеризации анилина на кинетику их переноса через мембрану МФ-4СК и свойства полученных композитов. Были исследованы три наиболее распространенные редокс-системы: Fe³⁺/Fe²⁺, IO₃⁻/I₂, S₂O₈²⁻/SO₄²⁻, для которых в этом ряду возрастают значения стандартных редокс-потенциалов [27].



На рис. 4 приведены кинетические зависимости переноса растворов различных инициаторов полимеризации в процессе синтеза ПАНИ методом последовательной диффузии с перемешиванием и без перемешивания растворов в камерах диффузионной ячейки. Мы исследовали влияние условий перемешивания и естественной конвекции на характеристики композитов, чтобы получить более существенный вклад поляронной проводимости ПАНИ путем образования более протяженных цепей эмеральдина. Этому должно способствовать замедленное образование цен-

тров нуклеации при росте цепи [28]. На рис. 4 видно, что без перемешивания можно наблюдать разную скорость диффузии растворов инициаторов и характерные задержки кинетических зависимостей, обусловленные переносом электролитов через диффузионный слой на границе мембрана–раствор. Скорость диффузии возрастает в ~2 раза при использовании смеси 0.01 М FeCl₃ с 0.5 М H₂SO₄ по сравнению с другими инициаторами, что связано с меньшей мольной концентрацией растворов HIO₃ и (NH₄)₂S₂O₈. Применение

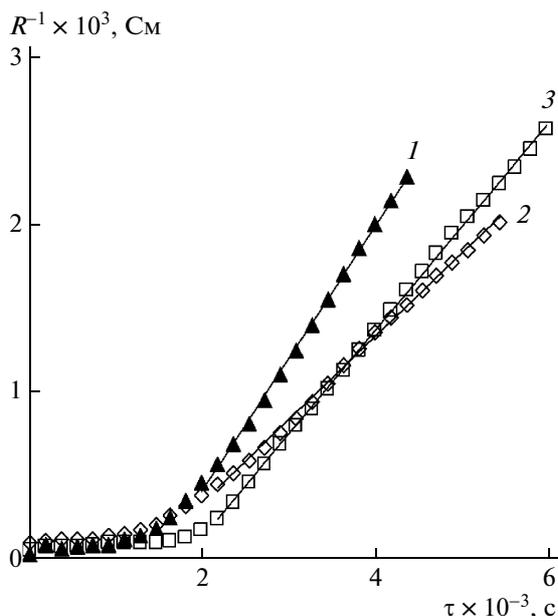


Рис. 3. Кинетическая зависимость скорости диффузионного переноса растворов через базовую мембрану: 1 – 0.5 М H_2SO_4 ; 2 – 0.01 М анилин + 0.5 М H_2SO_4 ; 3 – 0.01 г-экв/л FeCl_3 + 0.5 М H_2SO_4 .

перемешивания нивелирует влияние природы инициатора, исчезает также плато на кинетических кривых. Все мембраны имеют зеленую окраску, соответствующую ПАНИ (эмеральдин). Учитывая значительное (на два порядка) различие в концентрациях инициаторов и фонового электролита H_2SO_4 , можно заключить, что диффузионный перенос H_2SO_4 через мембрану является доминирующим процессом, сопровождающим процесс образования ПАНИ.

Использование в качестве инициатора системы IO_3^-/I_2 без фоновой кислоты показало, что поверхностные слои мембраны блокируются малоподвижными коионами IO_3^- (предельная эквивалентная электропроводность для данного иона $\lambda_\infty = 40.1 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$) [29], и диффузионный перенос не происходит. Если инициатором служит смесь HIO_3 и H_2SO_4 , то процесс идет с достаточно высокой скоростью (рис. 4).

Проводящие и диффузионные свойства полученных композитов МФ-4СК–ПАНИ

После исследования кинетики диффузионного переноса в процессе матричного синтеза композитов была измерена удельная электропроводность модифицированных образцов. На рис. 5 и 6 приведены значения удельной электропроводности, рассчитанные из массива данных по всем образцам (серия I и серия II).

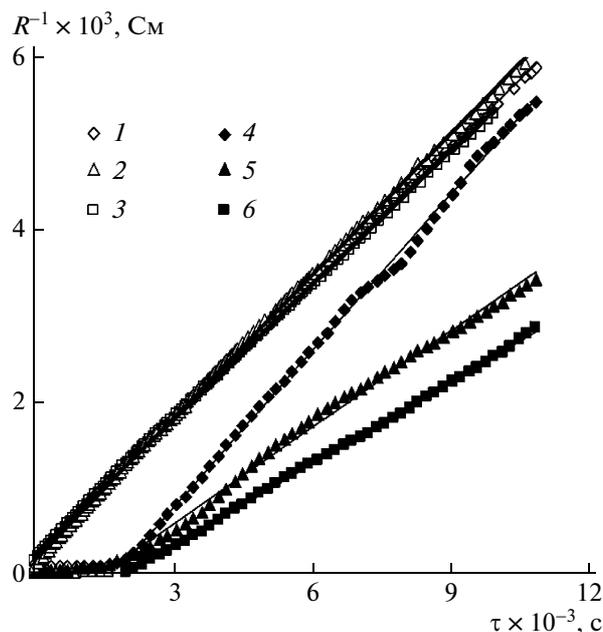


Рис. 4. Влияние перемешивания и природы инициатора полимеризации на кинетику диффузионного переноса его раствора: 1, 4 – 0.01 г-экв/л FeCl_3 + 0.5 М H_2SO_4 ; 2, 5 – 0.01 г-экв/л HIO_3 + 0.5 М H_2SO_4 ; 3, 6 – 0.01 г-экв/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + 0.5 М H_2SO_4 ; 1–3 – процесс с перемешиванием, 4–6 – без перемешивания.

Зависимость удельной электропроводности мембран k_m , полученных в статических условиях синтеза (серия II), от концентрации инициаторов полимеризации и состава растворов представлена на рис. 5. Перед измерением электропроводности образцы приводили в равновесие с раствором 0.5 М H_2SO_4 . Применение инициаторов, содержащих кислоту, позволяет получить композиты в форме эмеральдина с достаточно высокой проводимостью, которая, однако, ниже электропроводности исходной мембраны МФ-4СК. Это снижение связано с изменением ионного состава мембран. Появление цепей ПАНИ (эмеральдин) способствует возникновению в мембране положительно заряженных центров (рис. 1б), что вызывает уменьшение количества протонов, и более заметно в разбавленных растворах. При увеличении концентрации окислителя электропроводность практически не изменяется. Результирующее значение электропроводности отвечает смешанному характеру ион-электронной проводимости композита. Несколько более высокое значение наблюдается для редокс-системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, что связано с условиями мягкого окисления мономера и более равномерного распределения инициатора как противоиона в сульфокатионитовой матрице, в то же время ионы IO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, напротив, электростатически отталкиваются от сульфогрупп.

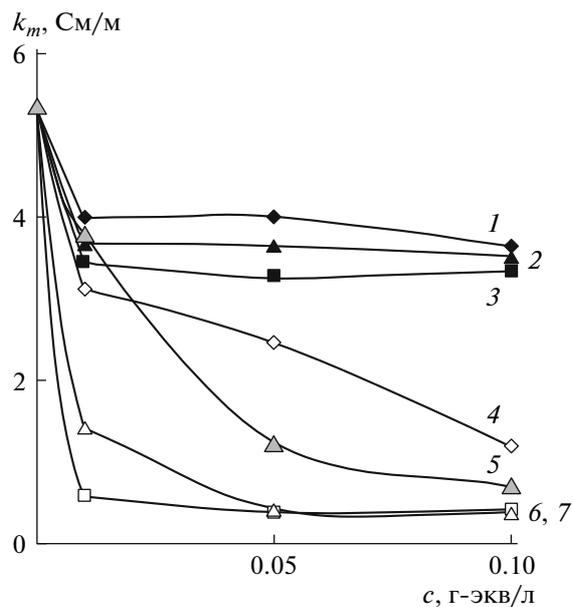
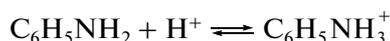


Рис. 5. Влияние состава и концентрации растворов инициаторов полимеризации и мономера на электропроводность композитных мембран в растворе 0.5 М H_2SO_4 : 1 – $\text{FeCl}_3 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 2 – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 3 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 4 – FeCl_3 , 5 – $\text{FA}^+ + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 6 – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 7 – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Из рис. 5 следует, что применение водных растворов инициаторов без фоновой кислоты сопровождается существенным снижением их проводимости. Известно [30], ионы Fe^{3+} образуют в фазе сульфокатионитовых полимеров гидроксокомплексы, которые являются дополнительными шивками в матрице, уплотняющими полимер. Это приводит к уменьшению гидрофильности и возрастанию вязкости мембраны, что тормозит перенос ионов.

Промежуточное значение проводимости наблюдается при переходе мембраны от протонной формы к форме FA^+ . На рис. 5 показана зависимость электропроводности МФ-4СК от концентрации раствора анилина на фоне 0.5 М H_2SO_4 . Видно, что увеличение концентрации анилина приводит к резкому снижению электропроводности мембраны. Влагоёмкость мембран при этом снижается на 8.5% для раствора 0.1 М анилина с 0.5 М H_2SO_4 . Как показано в работе [14], ион FA^+ (pK_b 9.30) находится в водном растворе в равновесии с нейтральным анилином:



В случае применения инициатора полимеризации без кислоты происходит депротонирование иона FA^+ , который блокирует перенос ионов в мембране. Электропроводность мембран при использовании катализатора без фоновой кислоты

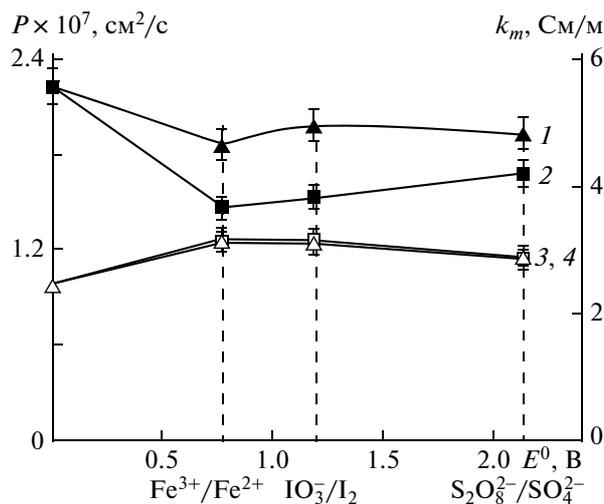


Рис. 6. Зависимость интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости P (1, 2) и удельной электропроводности k_m (3, 4) композитных мембран от стандартных значений редокс-потенциалов катализаторов полимеризации анилина. 1, 3 – процесс с перемешиванием; 2, 4 – без перемешивания.

близка к электропроводности МФ-4СК после насыщения ионами FA^+ (рис. 5).

Если применяли растворы персульфатов с концентрацией 0.01 г-экв/л без кислоты, за время синтеза (3 ч) мембрана не приобретала равномерное изумрудно-зеленое окрашивание, характерное для ПАНИ (эмеральдин), тогда при использовании редокс-системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ без кислоты композиты имели яркий равномерный зеленый цвет.

На рис. 6 обобщены данные по значениям интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости P и удельной электропроводности k_m композитных мембран, которые получены для образцов серии I в разных условиях эксперимента: с перемешиванием и без перемешивания. Здесь же представлены зависимости указанных параметров от стандартных значений редокс-потенциалов E^0 .

Поскольку полимеризацию проводили в асимметричных условиях путем последовательной диффузии рабочих растворов в воду, полученные композиты исследовали на наличие эффектов асимметрии диффузионной проницаемости. Для этого провели процесс диффузии раствора 0.5 М H_2SO_4 с одной и с другой стороны мембраны, изменяя ее ориентацию в диффузионной ячейке. В пределах ошибки эксперимента эффекта асимметрии диффузионной проницаемости не наблюдается.

Результаты измерения электропроводности H^+ -форм композитов после отмывки их водой

также приведены на рис. 6. Как известно, ионообменные мембраны, насыщенные раствором электролита, помимо обменных реакций способны сорбировать некоторое количество раствора в структурных полостях или каналах, где внутренний раствор находится в электронейтральном состоянии. В связи с этим измеряемые значения электропроводности являются промежуточными между электропроводностью равновесного раствора электролита и заряженных ион-гидратных участков ионообменной матрицы. Десорбция поглощенного внутреннего раствора электролита водой устраняет вклад проводимости по раствору. По сравнению с исходной мембраной МФ-4СК ($k_m = 2.43$ См/м) проводимость композитных пленок выше в среднем на 25%. Во всех композитах доминирует протонная проводимость, которая на ~40% ниже, чем проводимость образцов, насыщенных 0.5 М H_2SO_4 (рис. 5). По сравнению с чистой мембраной МФ-4СК, в которой протон переносится по цепочке протон-гидратных кластеров, появление эмеральдиновых включений приводит к возрастанию проводимости, обусловленному вкладом переноса тока делокализованными электронами по цепочке полисопряженных связей, и протонной проводимости полиэмеральдина [31]. Этот эффект практически не зависит от условий перемешивания или природы исследованных катализаторов. Полученные данные подтверждаются измерениями электропроводности мембран после сушки при 80°C до постоянной массы, которая для композитных мембран составила 0.15 См/м, а для исходной мембраны МФ-4СК 0.6×10^{-3} См/м.

Сравнение интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости тех же образцов, измеренных в растворе 0.5 М H_2SO_4 , показывает, что их значения ниже, чем чистой мембраны (в среднем на 40%). Природа редокс-системы незначительно влияет на диффузионный перенос кислоты, но отсутствие перемешивания рабочих растворов при синтезе приводит к большему снижению диффузионной проницаемости композитов. В таком случае получают более протяженные цепи эмеральдина, которые тормозят перенос коионов в кластерных участках, сшитых фибриллами ПАНИ (эмеральдин) [11]. Эффект снижения диффузионной проницаемости несколько выше и при применении более “мягкого” инициатора (Fe^{3+}/Fe^{2+}). Исследования морфологии композитов, синтезированных в подобных условиях, методом туннельной электронной микроскопии показали, что включения ПАНИ в этих композитах имеют наноразмерный уровень и фибриллярный характер [11].

Таким образом, в настоящей работе показано, как приготовить композиты, имеющие оптимизированные ПАНИ (эмеральдин) проводящие и

диффузионные характеристики: для полученных композитов результирующее значение R ниже на 30–40%, а электропроводность отмытых образцов на 30% выше, чем для базовых мембран в протонной форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanov V.F., Gribkova O.L., Novikov S.V., Nekrasov A.A., Isakova A.A., Vannikov A.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V.* // Synth. Met. 2005. V. 152. № 1–3. P. 153.
2. *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров / Пер. с англ. под ред. В.Г. Шевченко. М.: Физматлит, 2008.
3. *Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И.* Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. С. 120.
4. *Андреев В.Н., Белова Н.Н., Тимофеев С.В.* // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 4. С. 464.
5. *Amado F.D.R., Godran E., Ferreira J.Z., Rodrigues M.A.S., Ferreira C.A.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 234. № 1–2. P. 139.
6. *Dimitrova P., Friedrich K.A., Stimming U., Vogt B.* // Solid State Ionics. 2002. V. 150. № 1–2. P. 115.
7. *Luo Y.-C., Do J.-S.* // Sens. Actuators B. 2006. V. 115. № 1. P. 102.
8. *Sazou D., Kosseoglou D.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 12. P. 2503.
9. *Berezina N.P., Kubaisy A.A., Timofeev S.V., Karpenko L.V.* // J. Solid State Electrochem. 2007. V. 11. № 3. P. 378.
10. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 1. С. 91.
11. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Стенина И.А., Смолка Р.В., Тимофеев С.В.* // Мембраны. 2006. Т. 32. № 4. С. 48.
12. *Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A.* // J. Membr. Sci. 2002. V. 209. № 2. P. 509.
13. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. № 1–2. P. 3.
14. *Ogumi Z., Toyama K., Takehara Z.-I., Katakura K., Inita S.* // J. Membr. Sci. 1992. V. 65. № 3. P. 205.
15. *Алпатова Н.М., Андреев В.Н., Данилов А.И., Молодкина Е.Б., Полукаров Ю.М., Березина Н.П., Тимофеев С.В., Боброва Л.П., Белова Н.Н.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1020.
16. *Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Алпатова Н.М., Андреев В.Н., Грига Е.И.* // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 325.
17. *Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Зайченко Н.А., Гречкина М.В., Ботова Т.С., Агапов Б.Л.* // Вестн. Воронежского гос. ун-та. 2007. № 2. С. 7.
18. *Chernyaeva M., Kononenko N., Timofeev S.* // Abstrs Int. Conf. “Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes”. Krasnodar, 2009. P. 32.
19. *Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 767.

20. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заблоцкий В.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 438.
21. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. № 8. P. 2342.
22. Tan S., Tieu J.H., Belanger D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 29. P. 14085.
23. Li G., Jiang L., Peng H. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 22. P. 7890.
24. Hsu C.-H. // Synth. Met. 1991. № 41-43. P. 671.
25. Gill M.T., Chapman S.E., DeArmitt C.L., Baines F.L., Dadswell C.M., Stamper J.G., Lawless G.A., Billingham N.C., Armes S.P. // Synth. Met. 1998. V. 93. № 3. P. 227.
26. Blinova N.V., Stejskal J., Trchova M., Ciric-Marjanovic G., Sapurina I. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 10. P. 2440.
27. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971.
28. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005.
29. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит. 1963.
30. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
31. Сапурина И.Ю., Компан М.Е., Малышкин В.В., Розанов В.В., Стейскал Я. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 6. С. 744.

УДК 541.64:539.2:546.26

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК. МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2010 г. В. В. Абалева*, В. Р. Богатыренко*, И. В. Аношкин**, О. Н. Ефимов*

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

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 19.05.2009 г.
Принята в печать 31.08.2009 г.

Композиты на основе полианилина получены методом химической окислительной полимеризации анилина в присутствии многостенных углеродных нанотрубок, модифицированных сорбцией со-окислителей анилина $\text{I}r\text{Cl}_6^{2-}$ и 2,2'-азино-(бис-3-этил-бензтиазолин-6-сульфоната). Использованный подход в сочетании с соответствующими условиями проведения реакции полимеризации обеспечивают получение композитных материалов с высокой морфологической однородностью полимерной фазы. Изучение электрохимических свойств композитов (обратимость редокс-переходов, стабильность емкостных характеристик) свидетельствует о сильном влиянии на них морфологических особенностей полимерного покрытия. Композит, полученный с использованием нанотрубок, модифицированных 2,2'-азино-(бис-3-этил-бензтиазолин-6-сульфонатом), обладал лучшими показателями электрохимического поведения. Это обусловлено более совершенной морфологией полимерного покрытия, которое представляет коаксиальную оболочку из полианилина с высокой равномерностью по толщине вдоль всей длины нанотрубок.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных типов композитных материалов большое внимание уделяется получению электроактивных композитов на основе проводящих полисопряженных полимеров с использованием углеродных нанотрубок (УНТ), как одностенных (ОНТ), так и многостенных (МНТ). УНТ обладают рядом уникальных физических свойств (высокой термостойкостью, механической прочностью, электропроводностью и др.) [1, 2], что делает их привлекательными для получения различных композитных материалов, в том числе и проводящих [3–6]. Многообразие свойств, проявляемых этими материалами, позволяет использовать их как функциональную основу при разработке нового поколения устройств полимерной микроэлектроники различного назначения: аккумуляторов, конденсаторов, солнечных батарей, светоизлучающих диодов, устройств для записи и хранения информации, сенсоров и т.д. [7–9]. Внедрение УНТ в матрицу сопряженных полимеров приводит к заметному усилению их электронотранспортных свойств [10–12]. Активное влияние УНТ на свойства сопряженных поли-

меров в составе композитов (характерная и важная черта этих систем) является следствием донорно-акцепторного взаимодействия π -сопряженной структуры графеновой поверхности нанотрубок с аналогичными структурами в контактирующих с ней макромолекулярных цепях конъюгированного полимера [10–13]. Такое взаимодействие, определяемое как “физическое допирование”, облегчает электронотранспортные процессы на межфазной границе композита, улучшая его макроскопические параметры проводимости [10, 14].

Накопленный опыт получения и изучения свойств материалов на основе полисопряженных полимеров и УНТ свидетельствует о том, что для эффективного использования потенциальных возможностей УНТ принципиально важным является обеспечение высокой степени дисперсности и однородности распределения углеродного наноматериала в полимерной фазе композита. Для достижения этого необходимо изменение свойств поверхности УНТ, например, созданием на ней необходимых функциональных групп [15]. Одним из подходов в этом направлении является *нековалентная* модификация поверхности углеродных наноматериалов [16, 17], учитывая высокую сорбционную способность УНТ в отноше-

E-mail: bvr@icp.ac.ru (Богатыренко Виктор Родионович).

нии различных органических [18, 19] и неорганических [20] соединений. Достоинством метода является его принципиально не деструктивный характер, при котором сохраняется структурная целостность и система π -сопряжения внешней графеновой поверхности УНТ. Это способствует улучшению межфазной электронной проводимости, что особенно важно в случае электроактивных композитов [21].

Важное место среди проводящих полимеров занимает полианилин (**ПАНИ**) из-за его высокой химической и термической устойчивости на воздухе и простоты синтеза. Структуры ПАНИ в протонированном (допированном) кислотами состоянии (эмералдиновая соль) и депротонированном состоянии (эмералдиновое основание) представлены на схеме



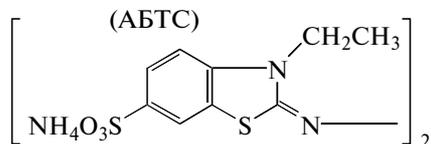
В протонированном (допированном кислотами) состоянии ПАНИ имеет высокую ионную и электронную проводимость [22, 23] и электрохимическую емкость [24], что делает его перспективным полимером для создания электроактивных композитных материалов [25].

Основным способом получения композитов ПАНИ с различными субстратами и формирования на их поверхности ПАНИ-покрытия является химическая окислительная полимеризация анилина *in situ*, т.е. полимеризация в присутствии субстрата в реакционной среде в период синтеза ПАНИ [26]. Достоинства подхода состоят в его простоте, возможности масштабирования процесса, широком выборе условий и способов проведения процесса полимеризации и, что важно, данный метод лучше других обеспечивает однородность распределения микро- и наноструктурированных материалов в объеме полимерной фазы. Однако у этого способа есть определенные недостатки, оказывающие отрицательное влияние на функциональные свойства композитов. Известно [27], что любая поверхность, находящаяся в контакте с реакционной смесью, вследствие концентрационного и ориентационного эффектов создает преимущества для протекания полимеризации на межфазной границе (“пограничная полимеризация” [28]), способствуя образованию на ней полимерного покрытия. Однако помимо полимеризации анилина на поверхности субстрата одновременно проходит полимеризация в объеме реакционной среды, что приводит дополнительно к образованию свободного, не связанного с поверхностью полимера с гранулярной морфологией. В силу плохой растворимости в водных системах возникающие в объеме гранулы высокомолекулярных интермедиатов ПАНИ осажда-

ются на поверхность субстрата, внося свой вклад в формирование полимерного покрытия. Сочетание двух процессов полимеризации (в объеме и на поверхности) приводит к морфологически неоднородному композитному материалу. Преодолеть этот недостаток можно, видимо, если максимально сместить соотношение процессов в сторону полимеризации на поверхности, выбирая подходящие условия реакции [28] и (или) изменяя свойства поверхности путем ее функционализации [29].

Другая особенность химической полимеризации анилина – выраженный индукционный период при использовании в качестве традиционного окислителя пероксидисульфата аммония (АПС). Наличие индукционного периода кроме других недостатков затягивает процесс полимеризации и повышает вероятность одновременного формирования ПАНИ в двух пространственно разделенных процессах – в объеме реакционной среды и на поверхности субстрата [28]. Это снижает селективность последнего процесса и в конечном итоге приводит к ухудшению морфологической однородности полимерной фазы композита. Уменьшение или полное исключение индукционного периода должно способствовать преодолению этого недостатка. Отметим, что добавление в реакционную среду комплексов ряда переходных металлов резко сокращает или устраняет индукционный период при электрохимическом синтезе ПАНИ, как это было показано в предыдущих работах [30, 31]. Наиболее активным среди них оказался IrCl_6^{2-} . Кроме того, было установлено, что в кислых средах IrCl_6^{2-} осуществляет координацию двух молекул анилина, сопровождающуюся их внутрисферным окислением, веро-

ятно, с образованием димеров [32]. Позднее было найдено [33], что способность образовывать устойчивые комплексы с анилином состава 2 : 1 проявляет также хорошо известный редокс-медиатор 2,2'-азино-*бис*-(3-этил-бензтиазолин-6-сульфонат) (АБТС):



С учетом изложенного, в задачи настоящей работы входила разработка способа получения композита ПАНИ–МНТ, обеспечивающего высокую морфологическую однородность его полимерной фазы. Требовалось, чтобы ПАНИ, физически связанный с нанотрубками в виде равномерного индивидуального покрытия, представлял единственную или доминирующую форму его организации в композите, в то время как доля свободного полимера была бы минимальной или отсутствовала. С этой целью была применена *нековалентная* модификация МНТ анионами-соокислителями IrCl_6^{2-} и ABTS^{2-} , а также изменены условия полимеризации анилина по сравнению с общепринятым способом синтеза [34] снижением на порядок концентрации анилина и АПС в реакционной среде. Сочетание этих подходов, как ожидалось, должно способствовать созданию селективных условий для протекания полимеризации анилина на поверхности МНТ. Другой задачей работы было структурно-морфологическое изучение полученных материалов в сопоставлении с их электрохимическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка МНТ

к синтезу композитов ПАНИ–МНТ

МНТ, полученные по методу [35], были предоставлены фирмой MER Corp. (Тусон, США). Диаметр нанотрубок составлял 100–140 нм, длина – 10 мкм. В качестве модифицирующих добавок-соокислителей использовали гексахлориридидат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, который получали по методике [36] из металлического иридия, АБТС (“Sigma”) использовали без дополнительной очистки.

Две порции МНТ по 0.045 г выдерживали в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ в 0.2 моль/л HCl (6.8×10^{-3} моль/л) и АБТС (диаммонийная соль) в 0.2 моль/л HCl (1.08×10^{-2} моль/л) в течение 24 ч. Контроль адсорбции $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и АБТС на поверхности МНТ осуществлялся по измерению оптической плотности растворов через 10, 30, 60 мин и 24 ч на приборе “Specord UV-VIS”.

Химический синтез ПАНИ и композитов ПАНИ–МНТ

ПАНИ в солевой форме эмералдин • HCl синтезировали путем химической окислительной полимеризации мономера анилина в водных растворах HCl с использованием АПС в качестве окислителя. Синтез проводили при мольном соотношении АПС : анилин = 1 : 1, анилин очищали вакуумной перегонкой в инертной атмосфере. В общепринятом способе синтез ПАНИ проводят в условиях высоких объемных концентраций анилина (~0.2 моль/л) и HCl (~1 моль/л) с образованием нерастворимого осадка полимера с гранулярной морфологией [34]. В нашем случае концентрации анилина и HCl были уменьшены на порядок для создания условий протекания полимеризации преимущественно на поверхности МНТ и снижения доли объемной полимеризации при получении композитов.

Реакцию проводили в термостатируемом реакторе ($V = 0.5$ л) при температуре реакционной смеси $-4.5 \dots -5^\circ\text{C}$. Температуру поддерживали с помощью жидкостного криотермостата ТЖ-ТС-01/16К-40 (Россия). Синтез осуществляли при постоянном перемешивании. Раствор АПС в 0.1 моль/л HCl (100 мл), охлажденный до 0°C , прикапывали со скоростью 75 мл/ч к раствору анилина в 0.1 моль/л HCl , охлажденному до -4.5°C . Реакцию заканчивали через 2 ч после изменения цвета реакционной смеси с фиолетово-синего на зеленый. Образовавшиеся нерастворимые продукты реакции собирали фильтрованием на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре промывали водой до нейтральной реакции и метанолом до бесцветного раствора. Депротонирование полученной солевой формы ПАНИ (дедопирование) проводили обработкой осадка раствором 0.1 моль/л NH_4OH в течение 24 ч с перемешиванием на магнитной мешалке. После этого суспензию фильтровали и промывали, как уже было сказано выше. Полученный осадок эмералдинового основания сушили на воздухе 48 ч.

Композиты ПАНИ с исходными или модифицированными МНТ получали полимеризацией анилина *in situ* при тех же мольных концентрациях компонентов, температуре и соотношении АПС : анилин, что и синтез чистого ПАНИ. Различие в методиках этих синтезов связаны с появлением дополнительной стадии получения дисперсии МНТ в водных растворах HCl . Дисперсию МНТ готовили следующим образом. Расчетное количество соответствующего порошка МНТ помещали в емкость ($V = 50$ мл) и добавляли необходимое для реакции количество анилина. После равномерного смачивания порошка (~10 мин) к смеси добавляли раствор 1 моль/л HCl в объеме из расчета ~0.7 мг МНТ/мл. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком (гене-

ратор УЗДН-1, рабочая частота 22 кГц) в течение 30 мин на ледяной бане и затем переносили в реактор с раствором 0.1 моль/л HCl (-4.5°C) при интенсивном перемешивании. Реакцию начинали добавлением раствора АПС (0°C) как описано выше. По завершении полимеризации полученные нерастворимые композитные материалы промывали, дедопировали и сушили, как и при синтезе чистого ПАНИ. Выход конечных продуктов в расчете на массу взятого анилина составлял 63–65%. Описанным способом для каждого типа модификации поверхности МНТ получали по два варианта композитов с массовым содержанием МНТ 1.5 (К1.5) и 5% (К5) по отношению к массе анилина, взятого в синтез.

Получение покрытий из чистого ПАНИ и его композитов на стеклоуглеродном электроде и электрохимические измерения

Для электрохимического изучения ПАНИ и его композитов на поверхности стеклоуглеродного электрода (4×0.5 см) формировали покрытие из 1%-ного раствора соответствующего препарата в концентрированной муравьиной кислоте. Отметим, что на стадии обработки 0.1 моль/л NH_4OH (дедопирование) соокислители IrCl_6^{2-} и ABTC^{2-} были выведены из состава композитов, что подтверждается данными качественного рентгенофлуоресцентного и количественного элементного анализов об отсутствии Ir и S в этих образцах. Таким образом, влияние соокислителей на электрохимические свойства полученных материалов исключается. Отметим также, что дедопированные композитные материалы хорошо растворяются в муравьиной кислоте. Это позволяет формировать тонкие покрытия, в том числе и для электрохимических конденсаторов.

Пластины с визуально равномерным покрытием использовали в качестве рабочего электрода в трехэлектродной электрохимической ячейке. Количество нанесенного материала определяли по результатам взвешивания пластин до и после формирования покрытия.

Электрохимические измерения проводили на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-8 и потенциостате PS-7 с компьютерным программированием в электрохимической трехкамерной стеклянной ячейке с пористой стеклянной диафрагмой в атмосфере воздуха. Рабочим электродом служила стеклоуглеродная пластина, покрытая пленкой композитного материала размером 4×0.5 см, вспомогательным электродом также являлась стеклоуглеродная пластина размером 4×1 см, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод. В качестве электролита использовали раствор 1 моль/л H_2SO_4 . Для исследования электрохимических характеристик композитов ис-

пользовали циклическую вольтамперометрию в диапазоне скоростей развертки 1–100 мВ/с и импульсную потенциодинамику (амплитуда импульсов -0.1 и $+0.7$ В, длительность 0.05 с, число циклов 10^5).

Методы исследования

Морфологию исходных препаратов МНТ, ПАНИ и их композитов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL JEM-100C (80 кВ). Съемку проводили при минимально возможной дозе облучения. Сравнительную характеристику структуры полученных препаратов оценивали методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA (Швейцария). Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ МНТ определяли методом БЭТ по величине адсорбции криптона при температуре жидкого азота. Качественный и количественный элементный анализы препаратов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре X-APTM и на CHNS-анализаторе vario-MICRO (ФРГ) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация поверхности МНТ

Модификацию МНТ осуществляли путем нековалентной сорбции на их поверхности соокислителей IrCl_6^{2-} и ABTC^{2-} из водных растворов. Кинетику сорбции контролировали по изменению во времени оптической плотности растворов этих соединений в присутствии МНТ (рис. 1). После 24 ч инкубации с МНТ изменений в спектрах поглощения обоих растворов уже не наблюдали. Исходя из максимального изменения оптической плотности определили количество сорбированных IrCl_6^{2-} и ABTC^{2-} , которое составило 8 и 14 мас. %. На основе этих данных и значения $S_{\text{уд}} = 21$ м²/г для используемых МНТ оценили поверхностную концентрацию (плотность сорбции) соокислителей, которая соответствует $\sim 8.7 \times 10^{-10}$ моль/см² (5.2×10^{14} см⁻²) для IrCl_6^{2-} и $\sim 1.2 \times 10^{-9}$ моль/см² (7.2×10^{14} см⁻²) для ABTC^{2-} . Полученные значения, являясь расчетными, не отражают реальный характер распределения соокислителей на поверхности МНТ, обусловливаемый особенностями строения указанных соединений. Плотность сорбции и характер распределения соокислителей на поверхности могут существенно влиять на морфологию полимерного покрытия на МНТ.

Морфология и структура композитов

Результаты электронно-микроскопического изучения морфологии полученных композитов

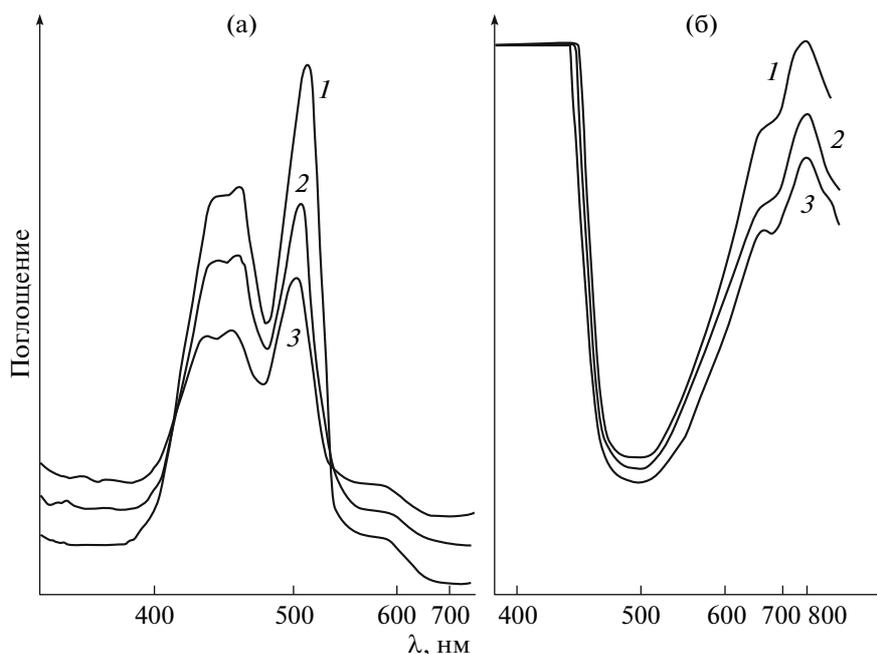


Рис. 1. Спектры поглощения растворов $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ (а) и АБТС (б) во время адсорбции на МНТ. Время пропитки 0 (1), 1 (2) и 24 ч (3).

представлены на рис. 2 при увеличении 500 и 50 нм. Приведенные здесь микрофотографии являются типичными для каждого из полученных композитов. Микрофотографии при малом увеличении (рис. 2а, 2в, 2д) позволяют сравнивать результаты различных методик синтеза с точки зрения морфологических особенностей полимерной фазы композитов в целом, когда в поле зрения одновременно присутствует достаточно большое количество наноструктур. Изображения при большом увеличении (рис. 2б, 2г, 2е) позволяют наблюдать особенности морфологии индивидуальных покрытий на уровне отдельно взятых нанообъектов. Видно, что для всех композитов характерно наличие полимерного покрытия вокруг МНТ, толщина и морфология которого у разных композитов различна. В случае композита с немодифицированными МНТ (рис. 2а, 2б) на их поверхности формируется слабо выраженное полимерное покрытие, неоднородное по толщине вдоль нанотрубки (1–30 нм), с неровными (диффузными) внешними границами. В композитах с модифицированными МНТ, наоборот, полимерное покрытие вокруг нанотрубок существенно больше по размеру (40–100 нм) и имеет сглаженные внешние границы (рис. 2в, 2д). Наиболее ярко это проявляется в композите с АБТС²⁻ (рис. 2д, 2е), где полимер образует аморфную, однородную по толщине и плотности коаксиальную оболочку вокруг нанотрубок. Внешние границы покрытия в этом случае очень четкие и хорошо выровнены.

Другое важное отличие в морфологии полимерной фазы полученных композитов заметно при большом увеличении (рис. 2а, 2в, 2д). Так, в композите с немодифицированными МНТ (рис. 2а), помимо покрытия вокруг нанотрубок большая доля ПАНИ сосредоточена в аморфных массивах с гранулярной морфологией, не связанных непосредственно с поверхностью отдельных МНТ. Эта часть ПАНИ образует физически и, очевидно, функционально независимую от МНТ свободную объемную фазу полимера в композите. Наличие такой фазы наиболее характерно для композита с немодифицированными МНТ, тогда как в композитах с модифицированными МНТ доля свободной фазы полимера существенно меньше (рис. 2в, 2д). В случае МНТ, модифицированных IrCl_6^{2-} , видны отдельные гранулы свободного полимера размером 150–250 нм, но в границе агломерата нанотрубок фаза свободного полимера отсутствует (рис. 2в). В композите с АБТС²⁻ уже и эти формы не наблюдаются, а подавляющая часть ПАНИ представлена в виде равномерного покрытия с однородной морфологией вокруг отдельных нанотрубок (рис. 2д, 2е).

Таким образом, результаты электронно-микроскопического изучения показывают, что полимерная фаза в полученных композитах может быть описана двумя формами организации ПАНИ: в виде индивидуального покрытия вокруг нанотрубок, которое есть у всех композитов, а также в виде аморфных образований с гранулярной морфологией и не связанных или слабо связанных

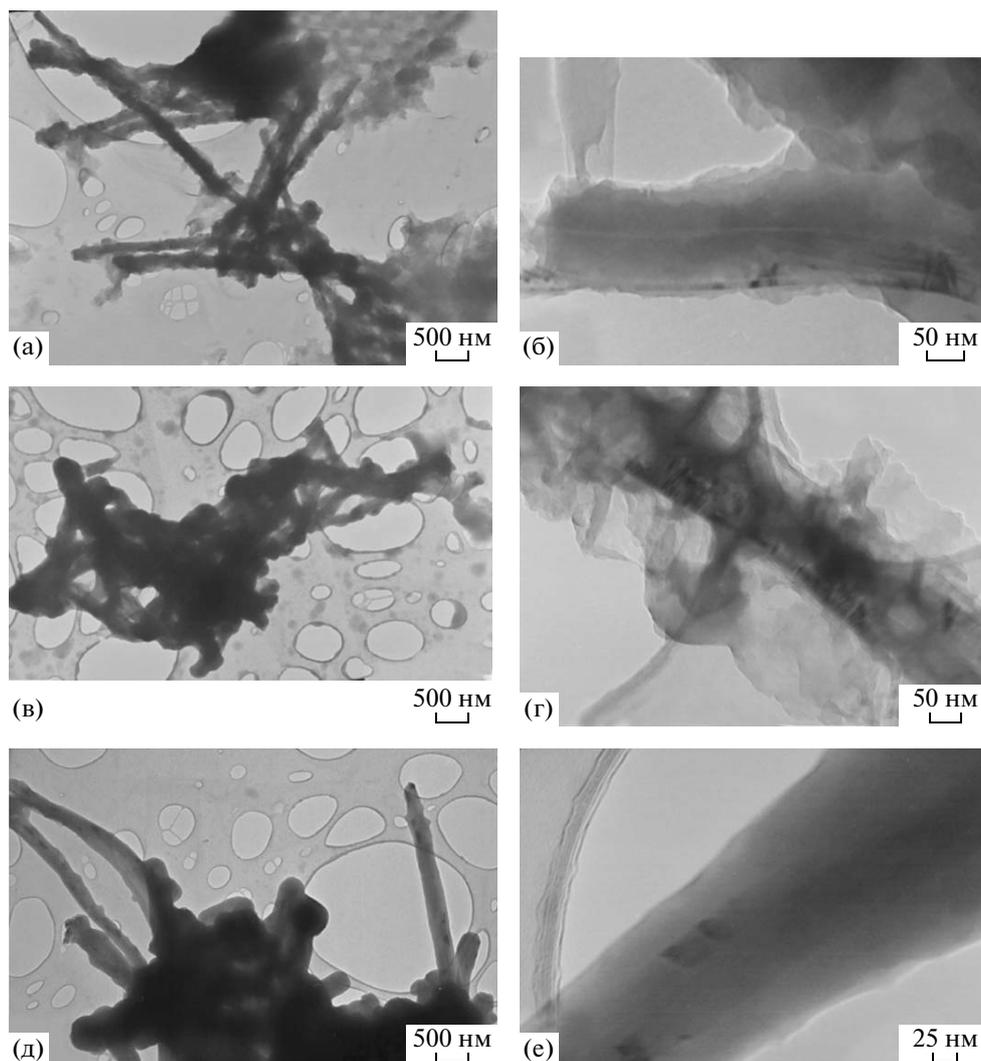


Рис. 2. Микрофотографии композитов K5 (а, б); K_{Ir}5 (в, г) и K_{ABTC}5 (д, е), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.

физически с нанокуглеродными структурами. Соотношение указанных форм организации ПАНИ, а также особенности морфологии покрытия вокруг нанотрубок в разных композитах существенно зависят от состояния поверхности МНТ на момент синтеза.

Наличие индивидуального покрытия из ПАНИ вокруг нанотрубок свидетельствует о том, что в присутствии диспергированных МНТ полимеризация анилина, по крайней мере в начальный период, проходила в первую очередь на поверхности нанотрубок, т.е. по границе раздела фаз, подобно описанному в работе [28]. Однако при использовании немодифицированных МНТ такой характер полимеризации не является доминирующим и достаточно быстро сменяется полимеризацией анилина в объеме. Об этом свидетельствует наличие в композите значительной доли фазы свободного полимера с гранулярной

морфологией. Аналогичное смещение процесса с поверхности субстрата в объем реакционной среды при полимеризации ПАНИ *in situ* было обнаружено также в работе [37] методом инфракрасной Фурье спектроскопии.

Таким образом, смешанный характер полимеризации приводит в итоге к морфологически неоднородному композитному материалу. В то же время модификация поверхности МНТ каталитически активными соокислителями анилина способствует преимущественному формированию вокруг нанотрубок индивидуального покрытия и значительно уменьшает долю свободной полимерной фазы в композитах, что указывает на существенное усиление процесса полимеризации анилина на самой поверхности нанотрубок и приводит к морфологически более совершенному покрытию. Наиболее ярко это проявилось при модификации поверхности МНТ с использова-

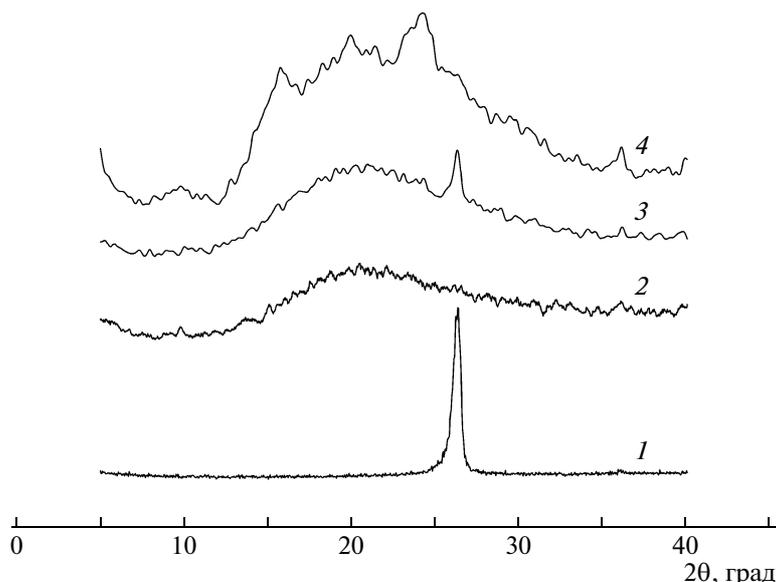


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы образцов: 1 – исходные МНТ; 2 – ПАНИ; 3, 4 – К5; [Анилин] = 0.02 (2, 3) и 0.2 моль/л (4).

нием АБТС. Подавляющая часть ПАНИ оказывается связанной с нанотрубками в виде однородной коаксиальной оболочки, а фаза свободного полимера полностью отсутствует в соответствующем композите. Отметим, что такое действие на полимеризацию соокислители оказывают при их массовом содержании в исходной реакционной среде $\sim 0.2\text{--}0.6$ мас. %.

Преимущественное усиление полимеризации анилина на поверхности МНТ, наблюдаемое при их модификации соокислителями IrCl_6^{2-} и ABTS^{2-} , можно объяснить, по-видимому, отмеченной выше способностью сорбированных соокислителей существенно ускорять окислительную димеризацию анилина непосредственно на поверхности МНТ и тем самым стимулировать формирование на ней олигомерных и полимерных интермедиатов ПАНИ, обладающих высокой автокаталитической активностью в отношении реакции окисления мономера анилина [38, 39]. Это создает значительные преимущества для полимеризации анилина на поверхности МНТ по сравнению с полимеризацией в объеме, если учесть, что константа скорости окисления анилина в гетерогенной реакции, ведомой указанными интермедиатами, на 4 порядка выше таковой для реакции окисления анилина в объеме, осуществляемой АПС [39].

Однако, несмотря на предполагаемый общий механизм влияния IrCl_6^{2-} и ABTS^{2-} на ход полимеризации анилина, сравнение морфологии индивидуальных покрытий нанотрубок на рис. 2г и 2е свидетельствует об определенных различиях в действии каждого из них. Для полного понима-

ния причин, определяющих особенности морфологии покрытий, необходимы дополнительные эксперименты. Тем не менее, можно предположить, что наблюдаемое различие покрытий в отмеченных композитах может быть обусловлено в определенной степени разным характером распределения IrCl_6^{2-} и ABTS^{2-} на поверхности МНТ. Так, равномерная нековалентная фиксация АБТС вследствие π -стекинга ее ароматической системы с соответствующими структурами на поверхности МНТ будет приводить к каталитически однородной поверхности и тем самым способствовать формированию морфологически однородного индивидуального покрытия вокруг нанотрубки с высокой равномерностью по диаметру вдоль всей ее поверхности.

В то же время сорбция IrCl_6^{2-} определяется в основном электростатическим механизмом [40–42] и пространственно связана с дефектными структурами нанотрубок. Неравномерный характер распределения дефектов будет определять аналогичное распределение IrCl_6^{2-} на поверхности МНТ. Это означает, что в сочетании с меньшей по сравнению с АБТС плотностью сорбции (по аналитическим данным) значительная доля поверхности нанотрубок будет проявлять пониженную эффективность поверхностной полимеризации анилина, характерную для немодифицированных МНТ. В итоге равномерность покрытия вдоль нанотрубки должна быть ниже, а доля свободного полимера в композите с IrCl_6^{2-} больше по сравнению с АБТС, что и наблюдалось в опыте.

Результаты сравнительного изучения структуры полученных композитов и чистого ПАНИ методом рентгеновской дифрактометрии представлены на рис. 3.

Целью этой части работы было выяснить, наблюдается ли корреляция между морфологическими и структурными изменениями в полимерной фазе композитов при модификации поверхности МНТ IrCl_6^{2-} и АБТС $^{2-}$ и оказывает ли поверхность нанотрубок определяющее влияние на структурное состояние их индивидуального полимерного покрытия в композитах. Оказалось, что у всех полученных композитов дифрактограммы аналогичны друг другу (рис. 3, кривая 3) и совпадают с таковой для чистого ПАНИ, синтезированного в тех же условиях (рис. 3, кривая 2). Все они имеют вид широкого бесструктурного гало, что однозначно свидетельствует об аморфной структуре полимерной фазы чистого ПАНИ и полученных композитов. Пик на дифрактограмме 3 при углах дифракции $2\theta = 26^\circ$ обусловлен присутствующими в композитах МНТ и совпадает с пиком на дифрактограмме чистых МНТ (рис. 3, кривая 1), который отражает их слоистую графитоподобную структуру с характерным межплоскостным расстоянием $d = 0.34$ нм. В то же время на дифрактограмме композита ПАНИ–МНТ (1.5 мас. %), полученного аналогичным способом, но в условиях *высокой мольной концентрации* анилина, наблюдается пять новых пиков со значениями углов $2\theta \approx 9.8^\circ; 15.5^\circ; 19.5^\circ; 23^\circ$ и 35° (рис. 3, кривая 4). Аналогичный характер имела и дифрактограмма чистого ПАНИ, полученного в отсутствие МНТ в тех же условиях. Такое изменение дифрактограмм свидетельствует о формировании существенно большей “поликристалличности” укладки макромолекулярных цепей в указанных образцах композита и чистого ПАНИ. Наблюдаемое структурное упорядочение полимерной фазы обусловлено в этом случае влиянием именно новых условий синтеза.

Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что в полученных в настоящей работе композитах поверхность нанотрубок и характер ее модификации не оказывают определяющего влияния на структурное состояние их полимерной фазы. Это согласуется с мнением ряда авторов [13, 43, 44] в том, что структура покрытия за пределами межфазного контактного слоя в большей степени определяется действием макроскопических факторов (концентрации, pH и т.д.) в момент синтеза ПАНИ, чем влиянием собственно поверхности МНТ. Следовательно, возможные различия функциональных характеристик полученных композитов должны определяться в первую очередь особенностями их морфологии. Учитывая возможность влияния на структуру полимерной фазы покрытия МНТ путем изменения

макроскопических условий синтеза, представляется важным изучение в дальнейшем влияния его структурных особенностей (помимо морфологических) на функциональные свойства композитов.

Электрохимическое поведение полученных композитных материалов

Электрохимическое поведение ПАНИ в качестве электродного материала представляет большой интерес в связи с возможностью его использования в электролитических конденсаторах. Емкость ПАНИ складывается из емкости двойного слоя и псевдофарадеевской емкости, возникающей в зарядо-разрядных реакциях (допирование/дедопирование). Важную роль играет обратимость зарядо-разрядных реакций, поскольку с ней связаны такие важные характеристики, как максимально достижимая скорость проведения зарядо-разрядных циклов без значительной потери емкости вследствие протекания побочных реакций и деградации полимера [22]. В связи с этим представляло интерес провести сравнительное изучение электрохимических свойств полученных композитов в виде электродного покрытия в сопоставлении с их морфологическими характеристиками.

Были исследованы электрохимические свойства материалов трех видов: 1 – композитов с содержанием немодифицированных МНТ 1.5 и 5 мас. % ($K_{1.5}$ и K_5); 2 – композитов, полученных с использованием 1.5 и 5 мас.% МНТ, модифицированных IrCl_6^{2-} ($K_{\text{Ir}1.5}$ и $K_{\text{Ir}5}$); 3 – композитов, полученных с использованием 1.5 и 5 мас. % МНТ, модифицированных АБТС ($K_{\text{АБТС}1.5}$ и $K_{\text{АБТС}5}$).

Циклические вольтамперограммы исследованных композитов и ПАНИ сходны и показывают обратимость электрохимического поведения. Это означает, что электрохимические свойства композита определяются окислительно-восстановительными переходами ПАНИ. На рис. 4 приведены циклические вольтамперограммы композитных материалов, полученные при минимальной скорости развертки потенциала (1 мВ/с). Существенное различие между циклическими вольтамперограммами чистого ПАНИ, исследованными в нашей предыдущей работе [45], и циклическими вольтамперограммами композитов состоит в разном соотношении пиков анодного и катодного токов I_A/I_K . Для чистого ПАНИ оно всегда больше единицы, тогда как у композитных материалов, содержащих немодифицированные МНТ, это соотношение равно или меньше единицы. Иными словами, при катодной развертке в присутствии МНТ происходит более эффективная деинтеркаляция противоионов HSO_4^- из по-

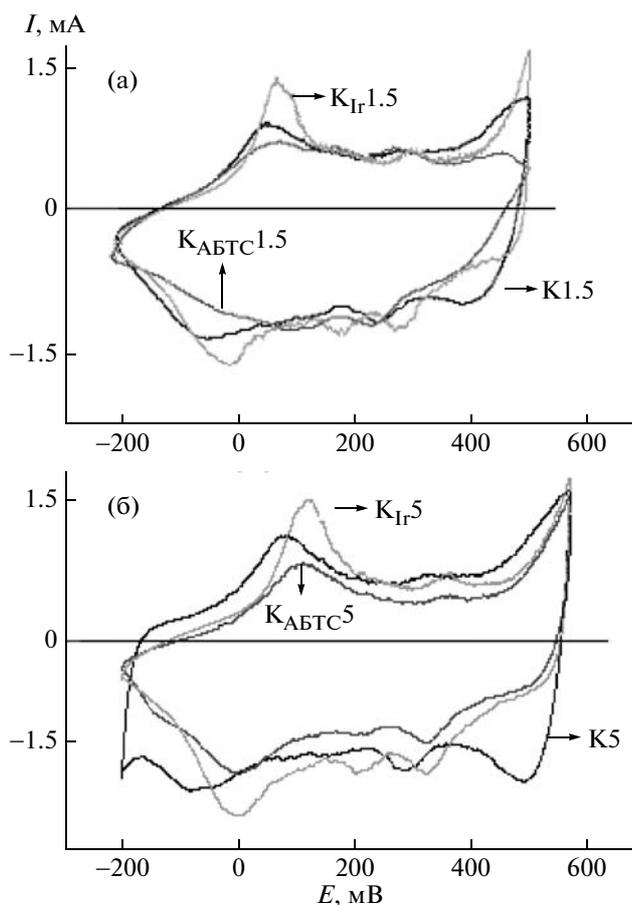


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы пленок полученных композитных материалов на стеклоуглеродных подложках, снятые в 1 М H_2SO_4 , $\nu = 1$ мВ/с. Пояснения в тексте.

лимерной фазы композита. Аналогичная, но еще более убедительная картина наблюдается для композитов, полученных с модифицированными МНТ (табл. 1). Для композитов K_{Ir} и K_{ABTC} соотношение $I_{\text{A}}/I_{\text{K}}$ еще меньше, чем для композитов с немодифицированными МНТ. Наиболее важно то, что в композите с модифицированными МНТ уменьшается разность значений потенциалов

Таблица 1. Соотношение интенсивностей токов и значения разности потенциалов анодного и катодного пиков для композитов ПАНИ–МНТ

Композит	$I_{\text{A}}/I_{\text{K}}$	$E_{\text{A}} - E_{\text{K}}$, мВ
K1.5	0.70	160
K5	0.77	190
$\text{K}_{\text{Ir}}1.5$	0.66	110
$\text{K}_{\text{Ir}}5$	0.75	135
$\text{K}_{\text{ABTC}}1.5$	0.56	80
$\text{K}_{\text{ABTC}}5$	0.60	115

анодных и катодных пиков $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$, что соответствует повышению обратимости редокс-перехода.

Циклические вольтамперограммы всех композитов при разных скоростях развертки потенциала представлены на рис. 5. У композитов K1.5 и K5 редокс-переходы становятся заметными только при скоростях развертки меньше 50 мВ/с, при этом глубина протекания электродных реакций незначительна. В то же время, как видно на вольтамперограммах (а, в), в композитах $\text{K}_{\text{Ir}}1.5$ и $\text{K}_{\text{ABTC}}1.5$ стадии окисления и восстановления успевают пройти даже при скорости развертки потенциала 100 мВ/с, что следует из присутствия анодного и катодного пиков на вольтамперограммах (рис. 6). Из этих экспериментальных данных можно сделать вывод, что модификация МНТ анионами IrCl_6^{2-} и ABTC^{2-} позволяет получить композитные материалы с улучшенными электрохимическими характеристиками по сравнению с немодифицированными МНТ.

Наконец, было исследовано сохранение электрохимической емкости в композитах при длительном циклировании (табл. 2). Для этого были рассчитаны удельные массовые емкости для всех изученных материалов, после чего они подвергались последовательному действию потенциалов -0.1 и $+0.7$ В в потенцио-импульсном режиме в течение 100 тысяч циклов. После этого вновь были измерены циклические вольтамперограммы и рассчитаны удельные емкости. Для композитов K1.5 и K5 потеря емкости составляет $\sim 20\%$, в то время как K_{Ir} и K_{ABTC} показали высокую устойчивость при циклировании – их потери составили всего 5–6% от первоначального значения. Аналогичные расчеты были проведены после длительного циклирования при плотности тока 1 мА/г (табл. 3). Наиболее устойчивыми в данном случае также оказались композитные материалы с модифицированными МНТ, а среди них наименьший процент потерь во время зарядно-разрядных процессов показали композиты K_{ABTC} .

Приведенные результаты позволяют сделать вывод, что образование индивидуальных полимерных оболочек вокруг модифицированных МНТ создает условия, при которых повышается обратимость электродных реакций. Вероятнее всего, это связано с увеличением скорости переноса заряда в системе МНТ–оболочка ПАНИ. Внутри полимерной оболочки происходит быстрый перенос заряда от одного электроактивного центра к другому (редокс-проводимость), который дополнительно усиливается участием нанoeлектрода – МНТ. Естественно, что в таком случае транспорт зарядов более эффективен по сравнению с чистым полианилином, а также композитами с немодифицированными МНТ,

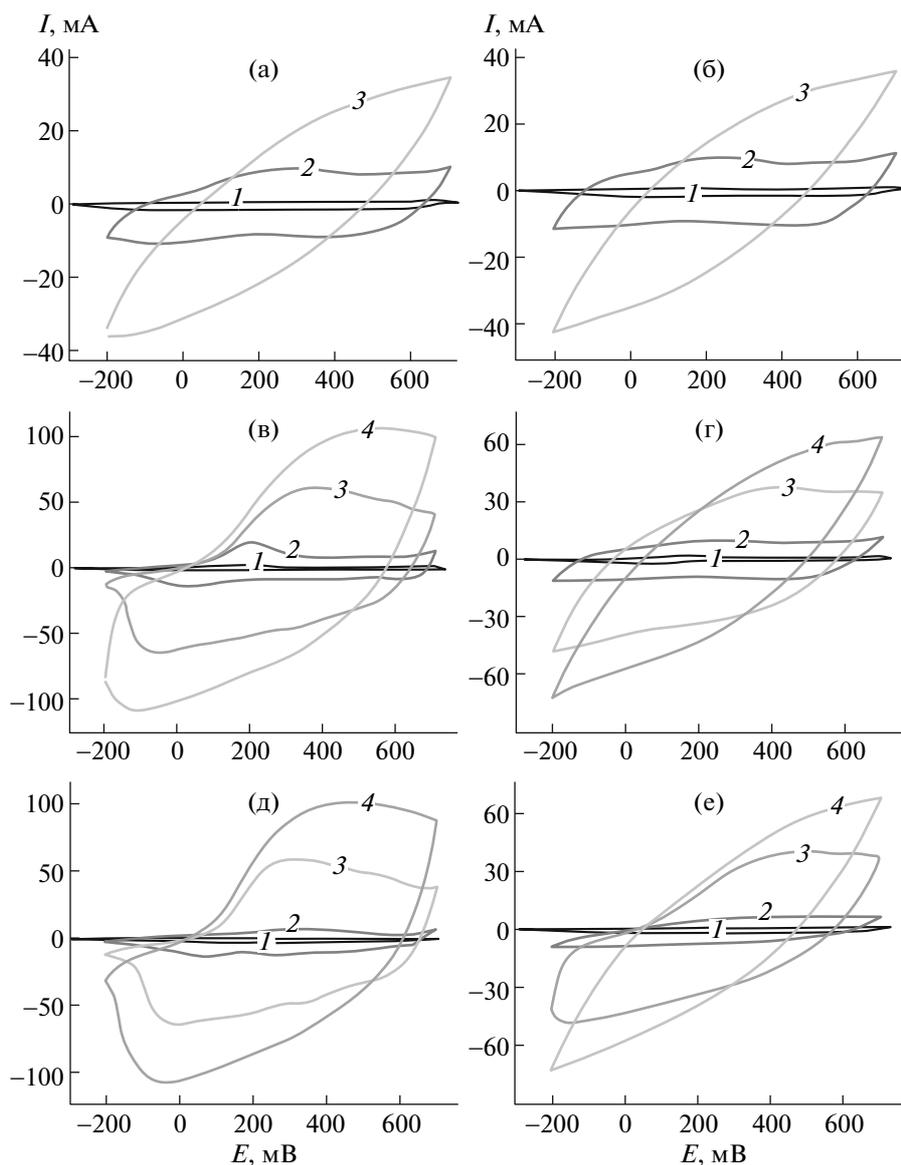


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы пленок полученных композитных материалов при разных скоростях разворота потенциала: а: $K_{1.5}$; б: K_5 ; в: $K_{Ir}1.5$; г: $K_{Ir}5$; д: $K_{ABTC}1.5$; е: $K_{ABTC}5$; $v = 1$ (1), 10 (2), 50 (3) и 100 мВ/с (4).

для которых характерно присутствие фазы свободного ПАНИ, не связанного с поверхностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что проведение химической полимеризации анилина в присутствии МНТ, модифицированных соокислителями анилина $IrCl_6^{2-}$ и $ABTC^{2-}$, в сочетании с низкой мольной концентрацией анилина в реакционной среде полимеризации обеспечивает получение композитов ПАНИ–МНТ, отличающихся высокой морфологической однородностью их полимерной фазы. Это обусловлено существенным усилением при данном подходе полимеризации анилина на по-

верхности МНТ по сравнению с полимеризацией в объеме. В итоге это приводит, во-первых, к резкому уменьшению в композитах доли физически не связанного с МНТ свободного ПАНИ и, во-вторых, к организации фазы ПАНИ в композите преимущественно в форме равномерного индивидуального покрытия вокруг нанотрубок.

В случае композита, полученного с $ABTC^{2-}$, морфология полимерного покрытия оказалась наиболее совершенной – она образована индивидуальными коаксиальными оболочками ПАНИ вокруг нанотрубок, равномерными по диаметру вдоль всей их длины, при полном отсутствии фазы свободного полимера в композите.

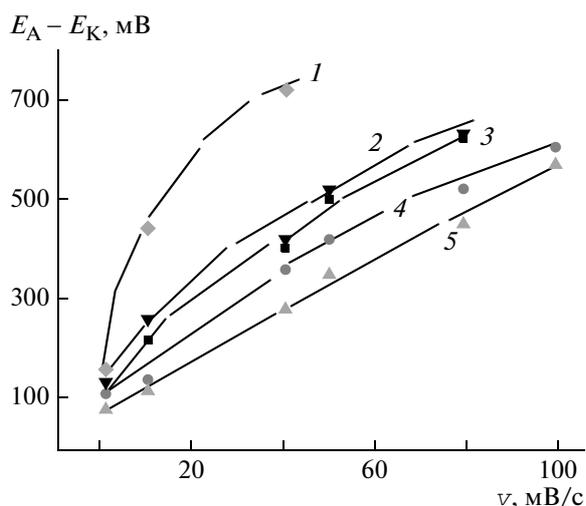


Рис. 6. Зависимости $E_A - E_K$ от скорости развертки потенциала v для композитов К1.5 (1); $K_{Ir}5$ (2); $K_{ABTC}5$ (3); $K_{Ir}1.5$ (4); $K_{ABTC}1.5$ (5).

Структура полимерной фазы полученных композитов в отличие от ее морфологии не зависит от состояния поверхности МНТ и типа использованных модификаторов. Основными факторами, определяющими структуру полимерной фазы, являются макроскопические условия синтеза ПАНИ.

Таблица 2. Значения удельных емкостей и их потери после 100 тысяч циклов окислительно-восстановительных импульсов $-0.1/+0.7$ В (по 0.05 с каждый)

Композит	Удельная емкость, Ф/г		Масса образца композита, мг
	исходная	потери, %	
К1.5	460	20.0	2.14
К5	470	19.0	2.57
$K_{Ir}1.5$	416	6.2	3.00
$K_{Ir}5$	493	6.3	2.40
$K_{ABTC}1.5$	436	4.6	2.50
$K_{ABTC}5$	521	5.9	2.10

Таблица 3. Емкости композитных материалов и их потери после 100 зарядно-разрядных циклов при плотности тока 1 мА/г

Композит	Удельная емкость, Ф/г		Масса образца композита, мг
	исходная	потери, %	
К5	470	36	2.57
$K_{Ir}5$	493	39	2.64
$K_{ABTC}5$	521	18	2.10

Электрохимические свойства полученных композитов (обратимость редокс-переходов, стабильность емкостных характеристик при циклировании) определяются морфологическими особенностями полимерной фазы и оказываются существенно лучше в композитах, полученных с использованием МНТ, модифицированных $IrCl_6^{2-}$ и $ABTC^{2-}$. Это обусловлено лучшей морфологической однородностью полимерной фазы в указанных композитах (практически отсутствует фаза свободного полимера) и формированием равномерного индивидуального покрытия из ПАНИ вокруг нанотрубок. В материале, полученном с использованием АБТС, более совершенной морфологии покрытия соответствуют лучшие, среди полученных композитов, электрохимические свойства.

Осуществленный в данной работе синтез ПАНИ-покрытия вокруг нанотрубок с помощью сорбированных на их поверхности соокислителей анилина можно рассматривать как один из вариантов применения *каталитических систем* для формирования полимерных покрытий на различных поверхностях. Развитие подобных приемов актуально с точки зрения необходимости получения морфологически однородных покрытий и возможности регулирования их геометрических и структурных параметров при создании функциональных композитных материалов на основе ПАНИ и др. полисопряженных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaffer M.S.P., Windle A.H. // Adv. Mater. 1999. V. 11. № 11. P. 937.
2. Romero D.B., Carrard M., Zuppiroli W.D. // Adv. Mater. 1996. V. 8. № 11. P. 899.
3. Sandler J., Shaffer V.S.P., Prasse T., Banhofer W., Schulte K., Windle A.H. // Polymer. 1999. V. 40. № 21. P. 5967.
4. Regev O., Elkati P.N.B., Loos J., Koning C.E. // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 3. P. 248.
5. Frackowiak E., Jurewicz K., Delpoux S., Beguin F. // J. Power Sourc. 2001. V. 97–98. № 1–2. P. 822.
6. Zhou C., Liu T., Wang T., Kumar S. // Polymer. 2006. V. 47. № 16. P. 5831.
7. Mylvaganam K., Zhang L.C. // Recent Patent on Nanotechnology. 2007. V. 1. № 1. P. 59.
8. Dai L. // Perspectives of Fullerene Nanotechnology/ Ed. by E. Osawa. The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2002. P. 93.
9. Friend R.H., Gymer R.W., Holmes A.B., Burroughes J.H., Marks R.N., Taliani C., Bradley D.D.C., Santos D.A.D., Bradley J.L., Longlund M., Solanek W.R. // Nature. 1999. V. 397. № 6715. P. 121.
10. Zengin H., Zhou W., Jiv J., Czerw R., Smith D.W.Jr., Echegoyen L., Carroll D.L., Foulger S.H., Ballato J. // Adv. Mater. 2002. V. 14. № 20. P. 1480.

11. Zhao H., Yuan W.Z., Tang L., Sun J.Z., Xu H., Qin A., Mao Y., Jin J.K., Tang B.Z. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 22. P. 8566.
12. Cochet M., Maser W.K., Benito A.M., Callejas M.A., Martinez M.T., Benoit J.-M., Schreiber J., Chauvet O. // *Chem. Commun.* 2001. P. 1450.
13. Wang F., Wang G., Yang S., Li C. // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 11. P. 5825.
14. Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Mevellec J.Y., Chauvet O. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 21. P. 4149.
15. Yerushulmi-Rozen R., Szleifer I. // *Soft Mater.* 2006. V. 2. № 1. P. 24.
16. Rakov E.G. // *Nanomaterials Handbook* / Ed. by Y. Gogotsi. Y. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. P. 105.
17. Holzinger M., Abraha J., Whelan P., Graupner R., Ley L., Hennric F., Kappes M., Hirsch A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V.125. № 28. P. 8566.
18. Chen W., Duan L., Zhu D. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. № 24. P. 8295.
19. Pan B., Xing B.S. // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 24. P. 9005.
20. Li Y., Ding J., Di Z., Zhu Y., Xu C., Wu D., Wei B. // *Carbon*. 2003. V. 41. № 14. P. 2787.
21. Moniruzzaman V., Winey K. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 15. P. 5194.
22. Гескин В.М., Летучий Я.А. // *Электрохимия полимеров* / Под ред. М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущевой М.: Наука, 1990. С. 121.
23. Menon R., Yoon C.O., Moses D., Heeger A.J. // *Handbook of Conducting Polymers* / Ed. by T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. New York: Marcel Dekker, 1998. P. 27.
24. Kinlen P.J., Liu J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 6. P. 1735.
25. MacDiarmid A.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. № 2. P. 258.
26. Avlyanov J.K., MacDiarmid A.G. // *Synth. Met.* 1995. V. 73. № 3. P. 205.
27. MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // *Faraday Disc. Chem. Soc.* 1989. V. 88. P. 317.
28. Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П. // *Высокомолек. соед. А*. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.
29. Perepichka F., Wudl F., Wilson S.R., Sun Yi., Shuster D.I. // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 18. P. 2749.
30. Абаляева В.В., Ефимов О.Н. // *Электрохимия*. 1995. Т. 30. № 6. С. 598.
31. Абаляева В.В., Ефимов О.Н. // *Электрохимия*. 1996. Т. 32. № 6. С. 728.
32. Абаляева В.В., Куликов А.В., Ефимов О.Н. // *Высокомолек. соед. А*. 1997. Т. 39. № 2. С. 216.
33. Абаляева В.В., Ефимов О.Н. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 10. С. 1212.
34. Stejskal J., Gilbert R.G. // *Pure Appl. Chem.* 2002. V. 74. № 5. P. 857.
35. Loutfy R.O., Lowe T.P., Moravsky A.P., Katagiri S. // *Perspectives of Fullerene Nanotechnology* / Ed. by W. Osawa. The Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2002. P. 35.
36. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 251.
37. Trchová M., Šeděková I., Stejskal J. // *Synth. Met.* 2005. V. 154. № 1–3. P. 1.
38. Sasaki K., Kaya M., Kitani A., Kunai A. // *Electroanal. Chem.* 1986. V. 215. № 1–2. P. 401.
39. Wei Y., Sun Y., Tang X.J. // *J. Phys. Chem. A*. 1989. V. 93. № 12. P. 4878.
40. Chen W., Duan L., Zhu D.Q. // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. № 18. P. 6862.
41. Shin Y.H., Li M.S. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 154. № 1–3. P. 21.
42. Hirsch A. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002. V. 41. № 11. P. 1853.
43. Wu T.-M., Lin Y.-W., Liao C.-S. // *Carbon*. 2005. V. 43. № 4. P. 734.
44. Zhang X., Zhang J., Wang R., Liu Z. // *Carbon*. 2004. V. 42. № 8–9. P. 1455.
45. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Ефимов О.Н. // *Электрохимия*. 2008. Т. 44. № 7. С. 893.

**Для научных и инженерно-технических сотрудников,
занимающихся теоретическими и практическими вопросами
фотохимического формирования полимеров**

В конце 2009 г. вышла в свет монография А.Ф. Маслюка, В.В. Шибанова, О.Ю. Колендо и Д.Б. Шахнина “Фотосенсибилизированная полимеризация” (изд-во Украинской академии печати, г. Львов, 311 стр., 59 илл., 68 табл.), в которой изложены современные представления о механизме фотосенсибилизированного (донорно-акцепторного) радикально-цепного получения полимеров. Показано, что одной из наиболее существенных характерных особенностей фотосенсибилизации является “игнорирование” ингибирующего влияния кислорода воздуха в процессе полимеризации. Рассмотрены донорно-акцепторные системы на основе низкомолекулярных, олигомерных и полимерных соединений. Приведен обзор фундаментальных исследований в области установления основных закономерностей фотосенсибилизированного механизма образования свободных радикалов и их природы. Низкомолекулярные донорно-акцепторные системы (донор и акцептор – соединения мономерного типа) представлены как модельные системы, на

которых были изучены и убедительно доказаны основные закономерности механизма образования свободных радикалов. Этими исследованиями было установлено, что основным активным радикальным центром является донор, на котором развивается процесс радикально-цепной полимеризации ненасыщенных (полимеризационноспособных) соединений. При этом акцептор либо восстанавливается до неактивной формы, либо принимает участие в обрыве макромолекулярной цепи. Специфическая природа и структура олигомерных и полимерных донорно-акцепторных систем рассматривается как один из достаточно эффективных путей фотохимического дизайна полимерных конструкционных материалов различного функционального назначения. Монография отображает развитие теории и успешное использование на практике фотосенсибилизированного процесса получения полимеров в аэробных условиях.

(Контактный телефон издательства Украинской академии печати +380322422357).

Сдано в набор 02.12.2009 г.

Подписано к печати 19.02.2010 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 4.5 тыс.

Уч.-изд. л. 24.3

Бум. л. 12.0

Тираж 185 экз.

Зак. 116

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2010, том 52, № 5, с. 739–760

ОБЗОРЫ

УДК 541.64:539.2

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫМИ СЕТКАМИ

© 2010 г. А. С. Сонин, Н. А. Чурочкина

Учреждение Российской академии наук
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Обзор посвящен свойствам нового класса полимерных композитов — дисперсиям химических полимерных сеток в жидких кристаллах. При фотополимеризации различных бифункциональных мономеров в среде жидких кристаллов образуется полимерная сетка, которая стабилизирует структуру кристаллов. Рассмотрены способы получения таких композитов, их структура, морфология и оптические свойства, а также показаны области применения таких материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Жидкие кристаллы были открыты в 1888 г благодаря работам чешского химика И.Ф. Рейнитцера и немецкого физика О. Лемана. Они показали, что кристаллы некоторых органических соединений, молекулы которых имеют вытянутую форму, при плавлении сохраняют ориентационную упорядоченность в определенном интервале температур. Состояние вещества в этой области температур получило название “мезофазы”. Хотя жидкие кристаллы в мезофазе имеют свойства расплава, их оптические, диэлектрические и магнитные свойства подобны свойствам твердых кристаллов, т.е. они обладают анизотропией свойств.

К 60-м годам XX века выяснилось, что большая чувствительность физических свойств жидких кристаллов к внешним воздействиям, например электрическим или магнитным полям, является следствием слабых дисперсионных взаимодействий между молекулами, которые удерживают их в упорядоченном состоянии. Тогда и возникла идея использовать жидкие кристаллы для создания устройств управления и отображения оптической информации в индикаторах, дисплеях (электронных часах, калькуляторах, компьютерах, телевизионных экранах) и т.д. Однако использование жидких кристаллов наталкивается на большие трудности, и многие вопросы принципиального значения до сих пор остаются открытыми.

Главная трудность заключается в том, что жидкие кристаллы — это жидкости, вязкость которых немного больше вязкости воды. Поэтому они нуждаются в опорных стеклянных поверхностях, между которыми формируется слой мезофазы. Для создания одноосной ориентации молекул жидких кристаллов в мезофазе необходимо предварительно провести специальную обработку опорных поверхностей. Существует широкий набор специальных соединений, которые, взаимодействуя с молекулами жидких кристаллов, могут ориентировать и удерживать их в упорядоченном состоянии.

Эти трудности побуждают проводить поиск новых материалов, обладающих всеми оптическими свойствами жидких кристаллов, но не имеющих их реологических свойств. Такие материалы (они получили общее название ЖК-композиты) были разработаны в середине 80-х годов прошлого века [1–3]. Первым типом ЖК-композитов были так называемые “Polymer Dispersed Liquid Crystal” (PDLC) — это дисперсии жидких кристаллов в полимерах. Они представляют собой полимерную пленку, поры которой заполнены молекулами жидких кристаллов. Однако жидкие кристаллы в порах пленки ориентируются совсем не так, как в плоских слоях. И хотя из подобных материалов удалось создать некоторые типы устройств, основные трудности использования жидких кристаллов они не сняли.

В последние годы наметился еще один путь модернизации ЖК-материалов, в которых ориентация плоских слоев жидких кристаллов и их ста-

E-mail: son@ineos.ac.ru (Сонин Анатолий Степанович).

билизация осуществляются с помощью химических полимерных сеток. Это так называемые дисперсии полимерной сетки в матрице жидких кристаллов. Такие материалы известны под разными названиями: “Liquid Crystal Dispersed Polymer” (LCDP), “Polymer Stabilized Liquid Crystal” (PSLC), “Polymer Network Liquid Crystal” (PNLC). По своим реологическим свойствам они являются физическими гелями.

Стабилизация структуры жидких кристаллов полимерными сетками состоит в следующем: ЖК-гели сохраняют свою структуру в течение длительного времени и при значительной толщине образцов. Кроме того, после переориентации структуры жидкого кристалла в ЖК-геле электрическими и магнитными полями и последующего их снятия структура жидкого кристалла быстро возвращается в исходное состояние.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению свойств этих сетчатых ЖК-композиов, причем главное внимание мы уделим ЖК-гелям. Будут рассмотрены методы их получения, структура и оптические свойства.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕТЧАТЫХ ЖК-ГЕЛЕЙ

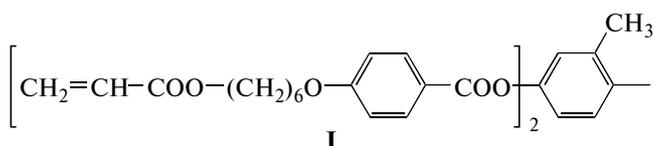
Такие материалы получают из смесей, состоящих из мономеров с бифункциональными группами, способных к полимеризации под действием УФ-излучения, низкомолекулярных ЖК-мономеров, не содержащих таких групп, и инициатора полимеризации. В качестве бифункциональных мономеров чаще всего используют анизотропные или изотропные бисакрилаты, бисметакрилаты, бисэпоксиды и т.д., а в качестве жидких кристаллов — алкилцианодифенилы или фирменные коммерческие продукты (ЖК-смеси). Композиты, содержащие в своем составе 70–95 мас. % жидких кристаллов, по реологическим свойствам являются гелями.

Успеху работ по созданию ЖК-гелей во многом способствовали предшествующие исследования по изучению процесса фотополимеризации мезогенных моно- и бифункциональных мономеров в массе [4–6], т.е. без добавок низкомолекулярных жидких кристаллов. Данные исследования очень важны для понимания многих процессов, происходящих при полимеризации бифункциональных мономеров в среде жидких кристаллов. Прежде всего — это фазовое расслоение реакционной массы, влияющее на скорость, конверсию и другие параметры фотополимеризации, а также на морфологию полимера и оптические характеристики композита.

Процесс фотополимеризации подчиняется обычным закономерностям цепной полимеризации, в частности радикальной полимеризации. Для образования радикалов обычно используют такие инициаторы, как бензофенон, бензоинме-

тиловый эфир и другие, чувствительные к УФ-излучению определенной длины волны (обычно 340–365 нм).

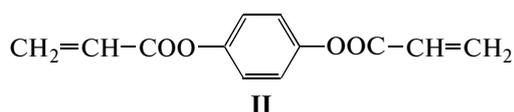
Обычно ЖК-гели получают в среде жидких кристаллов при концентрации бифункционального мономера менее 30 мас. % (чаще не выше 3–10 мас. %) и концентрации фотоинициатора от 0.5 до 2–3 мас. % [7–13]. С первых же моментов полимеризации из-за образования химической сетки наблюдается расслоение реакционной смеси на фазу, обогащенную полимером, и фазу, обедненную им. Вследствие быстрого нарастания вязкости в фазе, обогащенной полимером, подавляется взаимодействие растущих макрорадикалов рекомбинацией или диспропорционированием. Образующаяся гелеобразная среда не препятствует диффузии мономеров из другой фазы, особенно на ранних этапах полимеризации. Поэтому происходит быстрый рост полимерных цепей, и это наглядно продемонстрировано при изучении фотополимеризации мезогенного бисакрилата 1,4-(3-метилфенилен)-бис-[4(6-акрилоилокси-гексилокси)бензоата]



в нематической мезофазе жидкого кристалла 4-*n*-пентил-4'-цианобифенила (**5-ЦБ**) в присутствии в качестве фотоинициатора диметоксидезоксибензоина [7].

Изучение тепловых эффектов полимеризации и ИК-спектров композитов показало, что полимеризация бисакрилата заканчивается за несколько минут. Предельная конверсия составляет 70–85 мас. % (рис. 1) и в опытах с низким содержанием I в нематике (10–30 мас. %), и в опытах с более высокой концентрацией мономера (50–70 мас. %).

Примерно с такой же конверсией протекает фотополимеризация в среде жидких кристаллов других мезогенных, а также и немезогенных бифункциональных мономеров например, *n*-фенилендиакрилата [14, 15]



В данном случае очень важно, в какой фазе (анизотропной или изотропной) находится жидкий кристалл, в среде которого проводят полимеризацию немезогенного мономера.

Так, исследования показали [14, 15], что фотополимеризация мономера II в смеси жидкого кристалла W82 + W7 (продукт “Displaytech Long-

mont”) при сравнительно низкой температуре (35–40°C) протекает с высокой скоростью. Повышение температуры полимеризации до 70°C вызывает резкое снижение скорости. Это, как считают авторы, обусловлено тем, что в интервале 30–45°C жидкий кристалл находится в смектической С*-фазе. В ее слоях при расслоении композиционной смеси создается высокая локальная концентрация молекул мономера и макрорадикалов, что приводит к высокой скорости полимеризации. При 70°C жидкий кристалл находится в изотропной фазе, его молекулы неупорядочены. В таких условиях не создается высокая локальная концентрация ни мономеров, ни макрорадикалов, и скорость полимеризации снижается.

Было показано [14–16] также, что в зависимости от химического строения бисакрилатов и степени их совместимости с жидким кристаллом и сеткой мономеры и макрорадикалы в процессе фазового расслоения могут сосредотачиваться или между смектическими слоями жидкого кристалла, или внутри этих слоев. Такая разная локализация макрорадикалов, а следовательно, и полимерных сеток в матрице мезогенного жидкого кристалла способствует образованию композитов с разными оптическими свойствами. Эти и другие подобные исследования [11–13, 15, 17–23] показали, что расслоение реакционных смесей при образовании ЖК-гелей из бисакрилатов разного химического строения зависит от степени их совместимости с ЖК-средой и образующимся полимером.

Следует отметить, что скорость полимеризации бифункциональных мономеров в среде жидких кристаллов и конверсия в большой степени зависят также от интенсивности УФ-излучения. Влияние данного и других параметров на образование ЖК-гелей и их свойства будет проанализировано ниже.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖК-ГЕЛЕЙ

Рассмотрим связь между надмолекулярной структурой полимерной сетки, условиями ее образования и оптическими свойствами ЖК-гелей. Здесь важными являются вопросы, связанные с влиянием на морфологию сетки концентрации бифункционального мономера в среде жидкого кристалла, интенсивности и продолжительности УФ-облучения образца, его толщины и температуры полимеризации. Поскольку морфология сетки зависит от типа жидкого кристалла, представляется удобным рассмотреть отдельно структуры ЖК-гелей, образованные в среде нематиков, холестериков и смектиков.

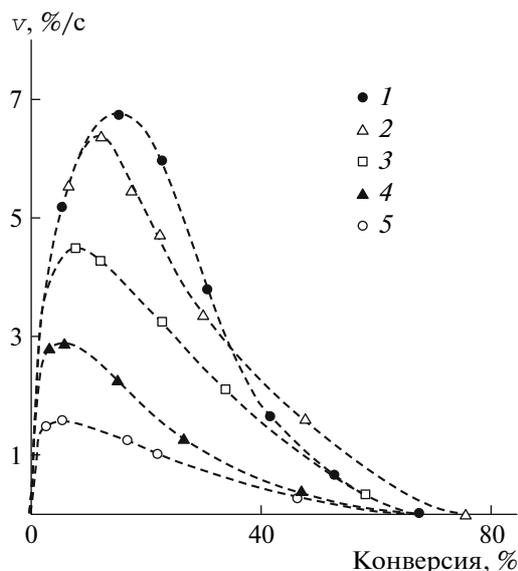
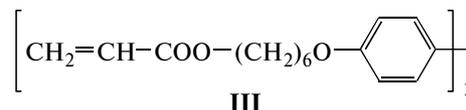


Рис. 1. Скорость полимеризации v как функция конверсии при фотополимеризации бисакрилата I в среде нематика 5-ЦБ. $[I] = 90$ (1), 70 (2), 50 (3), 30 (4) и 10% (5).

ЖК-гели с нематиками

Морфология. На рис. 2 приведены микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и оптической микроскопии, типичной структуры полимерной сетки, образованной при фотополимеризации 2.7 мас. % бисакрилата 4,4-бис-[6-(акрилоилокси)-гексилокси]бифенилена



в среде нематика ZLI4389 (продукт “Merck”) с гомогенной ориентацией [17].

На микрофотографиях видно, что сетка состоит из переплетенных между собой фибрилл, упорядоченных в направлении директора жидкого кристалла, и она растет вдоль опорных стекол ячейки.

При гомеотропной ориентации нематика, создаваемой электрическим полем (20 В), также образуется фибриллярная структура (рис. 3). По результатам СЭМ в таких условиях рост сетки происходит перпендикулярно к поверхности ячейки [17].

На основании этих и других аналогичных структурных данных [17, 18, 24, 25] была предложена модель морфологии ЖК-геля (рис. 4). Ее суть заключается в том, что сотни переплетенных между собой фибрилл вместе с частью молекул жидкого кристалла, жестко связанного с фибриллами, образуют пучки с диаметром несколько десятых микрона. Пучки фибрилл, отстоящие друг

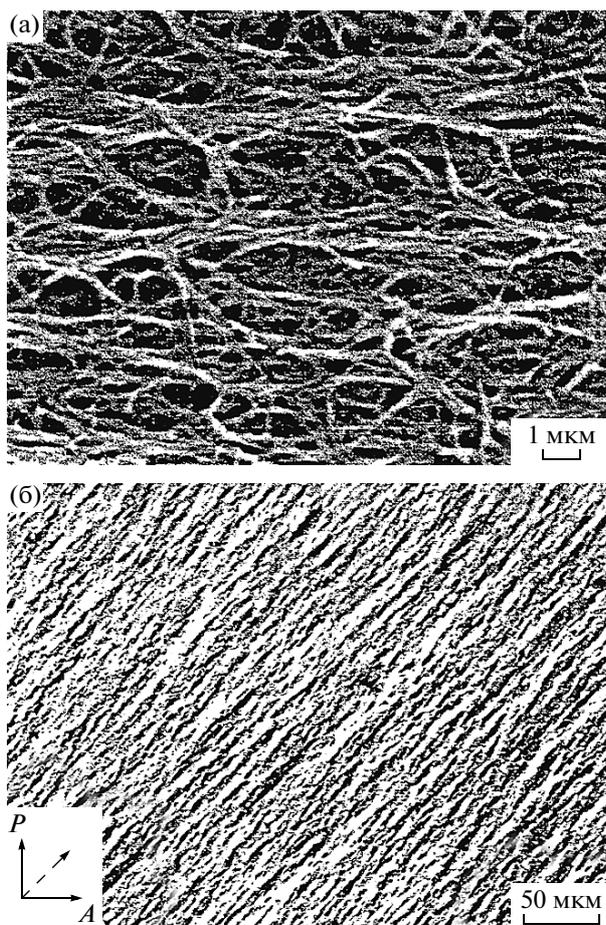


Рис. 2. Структура полимерной сетки в ЖК-гелях на основе бисакрилата III (2.7 мас. %) в гомогенной нематической фазе ZLI4389. а – СЭМ; б – поляризационная микроскопия (штриховой стрелкой обозначено направление ориентации жидкого кристалла между скрещенными поляризаторами).

от друга на несколько нанометров, образуют ячейки, которые заполнены молекулами жидкого кристалла.

Возможность такой морфологии ЖК-геля была подтверждена экспериментально, причем теоретически были рассчитаны размеры ячеек [25]. Так, из данных СЭМ и проведенных теоретических расчетов следует, что с ростом концентрации бисакрилата RM206 и нематика ZLI4469-100 (RM206 и ZLI4469-100, продукты “Merck”) расстояние между пучками фибрилл в ЖК-геле уменьшается в среднем от 2350 до 900 нм.

На рис. 5 представлены микрофотографии гомогенных образцов ЖК-гелей, полученных при разной интенсивности облучения. Видно, что при низкой интенсивности облучения получается менее плотная сетка. Расстояние между пучками фибрилл при интенсивности облучения 0.04 и

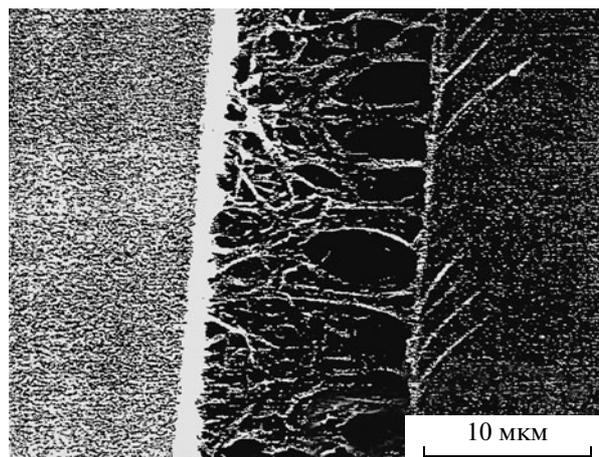


Рис. 3. Структура полимерной сетки ЖК-геля того же состава, что и на рис. 2, в гомеотропной нематической фазе. Данные СЭМ.

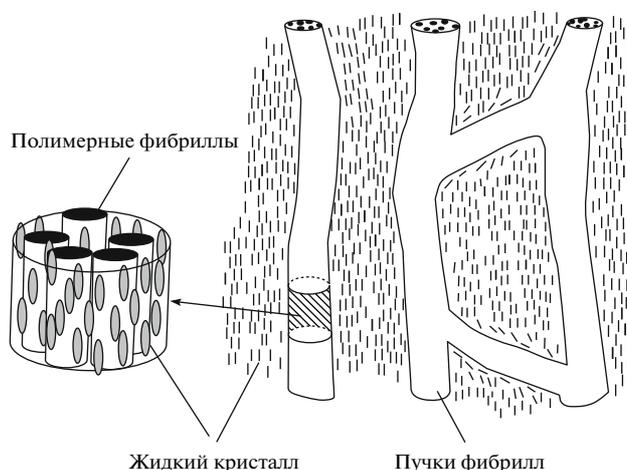


Рис. 4. Схематическое изображение модели полимерной сетки, образованной в нематическом жидком кристалле.

12 мВт/см² составляет 2500 и 1430 нм соответственно. И, наконец, на рис. 6 показано влияние температуры фотополимеризации RM206 в среде нематика ZLI4469-100 на морфологию сетки. При низкой температуре образуется сетка с мелкими ячейками и тонкими пучками фибрилл (диаметр 200 нм), плотно примыкающих друг к другу (расстояние между пучками фибрилл 350 нм). При высокой температуре образуются толстые пучки фибрилл (диаметр 600 нм), расположенных на значительном расстоянии друг от друга (2500 нм).

Нужно отметить интересный факт – структура сеток у образцов разной толщины (от 5 до 10 мкм), полученных при концентрации мономера 5 мас. % в одинаковых условиях фотополимеризации, практически одинакова. При этом средний диаметр фибриллярных пучков составляет

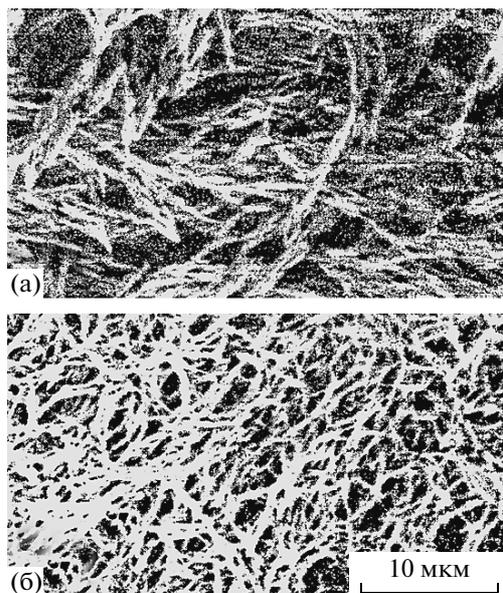
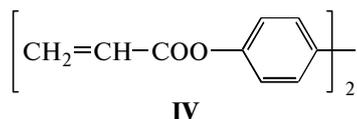


Рис. 5. Структуры полимерных сеток в ЖК-гелях, полученных из бисакрилата RM206 в среде нематика ZLI4469-100 при интенсивности УФ-облучения 0.04 (а) и 12 мВт/см² (б). Данные СЭМ.

450 нм, а расстояние между ними – 1500 нм. Однако, как будет показано ниже, образцы разной толщины отличаются друг от друга по своим оптическим свойствам.

Рассмотрим теперь влияние условий полимеризации бисакрилатов на морфологию полимерных сеток, образованных в гомеотропных текстурах жидких кристаллов [24]. На рис. 7 приведены данные по морфологии сеток, полученных фотополимеризацией бисакрилата III при разных его концентрациях в нематической мезофазе жидкого кристалла E7 (продукт “Merck”). Хорошо видно, что с повышением концентрации бисакрилата III растет диаметр пучков фибрилл, образующих сетку, и плотность сетки. То же происходит и с увеличением интенсивности облучения образцов от 1 до 15 мВт/см².

Зависимость морфологии полимерных сеток от химического строения бифункциональных мономеров была исследована на примере гомо- и сополимеров [26–28]. Сетчатые полимеры получали полимеризацией 4,4-*бис*-(акрилоилокси)бифенилена



в среде жидкого кристалла 5-ЦБ и бисакрилата III в среде того же жидкого кристалла.

Молекулы III отличаются от IV наличием двух групп (CH₂)₆, что способствует большей конформационной гибкости фрагментов у сетки из этого

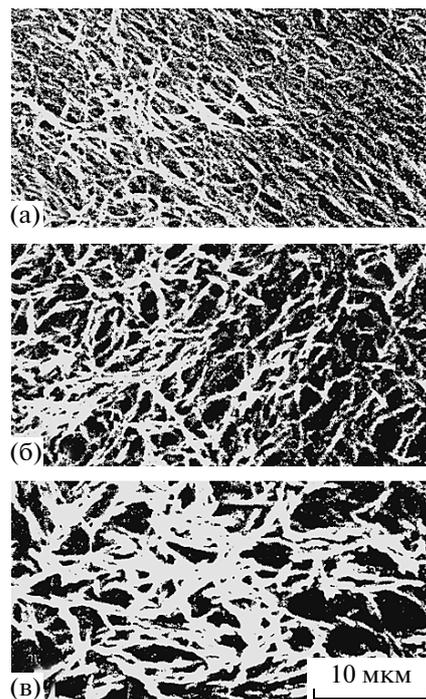


Рис. 6. Структуры полимерных сеток ЖК-гелей того же состава, что и на рис. 5, при температуре полимеризации –5 (а), 22(б) и 60°С (в). Данные СЭМ.

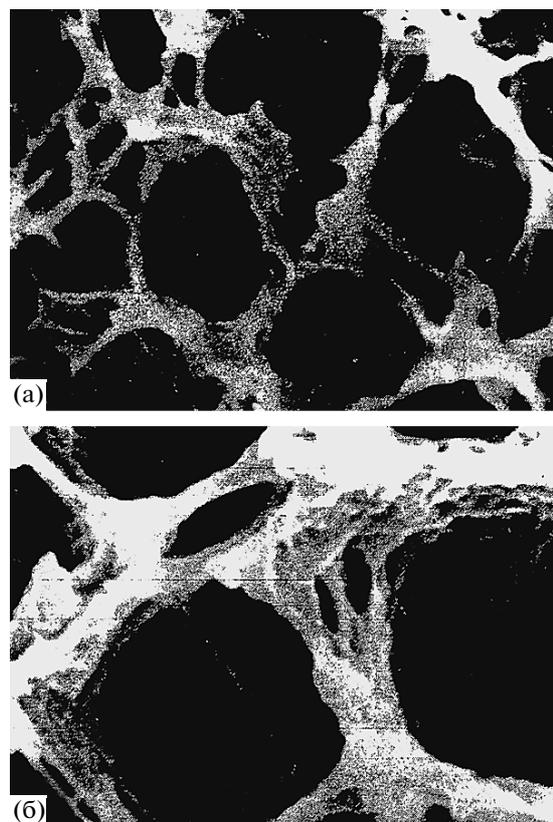


Рис. 7. Структуры полимерных сеток ЖК-гелей на основе бисакрилата III в среде нематика E7 в гомеотропной нематической фазе. Концентрация мономера при синтезе 2.5 (а) и 6.0 мас. % (б). Данные СЭМ.

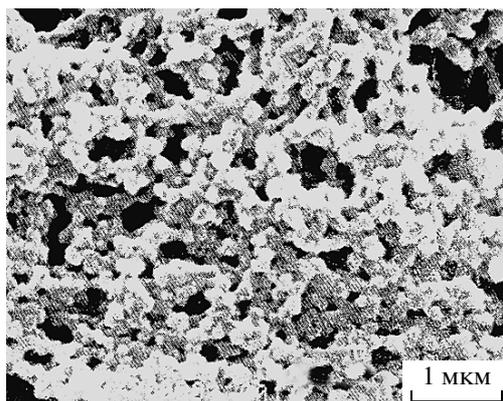


Рис. 8. Структура полимерной сетки ЖК-геля на основе бисакрилата IV (2.8 мас. %) в среде нематика 5-ЦБ с гомогенной ориентацией. Данные СЭМ.

мономера, чем у сетки из бисакрилата IV. Полимеризацию обоих бисакрилатов (2.8 мас. %) проводили в нематической и изотропной фазах жидкого кристалла 5-ЦБ. Интенсивность УФ-облучения составляла 8 мВт/см², продолжительность полимеризации 3 мин.

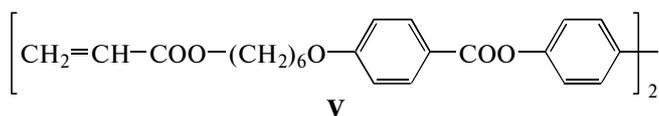
Морфология сеток, образованных этими бисакрилатами, очень разная. По данным СЭМ, полимерные сетки, полученные из бисакрилата IV (без гибких фрагментов) в изотропной или нематической фазе жидкого кристалла при гомогенной или гомеотропной ориентации, представляют собой цепочки фибрилл из связанных между собой глобул (рис. 8). Теоретические расчеты показали, что в нематической мезофазе образуются агрегаты из глобулярных фибрилл с размером пор 0.5–3.0 мкм. Интересно, что размер глобул практически не изменяется даже в том случае, если концентрацию бисакрилата IV уменьшить на порядок. Нет изменений в размере глобул, если продолжительность полимеризации увеличить с 3 до 10 мин. Это означает, что в ходе полимеризации бисакрилата IV в среде жидкого кристалла 5-ЦБ увеличивается конверсия, которая не влияет на размер глобул в фибриллярных агрегатах. Размер глобул не изменяется потому, что сетка из бисакрилата IV очень плотная. Она препятствует диффузионным процессам и лимитирует рост своих агрегатов [26].

В то же время морфология сетки, полученной из бисакрилата III (с гибкими фрагментами), сильно зависит от условий полимеризации и в отличие от морфологии сетки из бисакрилата IV существенно изменяется в процессе синтеза, т.е. зависит от конверсии. Так, в изотропной фазе 5-ЦБ сетка образована цепочками глобулярных фибрилл, а в нематической фазе – цепочками без глобул. Причем в отличие от сетки с гомеотропной ориентацией сетка с гомогенной ориентацией более тонкая и не такая плотная.

Показано также [26], что сетка из бисакрилата III, получаемая при снижении интенсивности УФ-облучения образца с 8 до 1.75 мВт/см² и продолжительности полимеризации 30 с, состоит из глобулярных фибрилл с диаметром до 0.2 мкм. Но через 10 мин полимеризации глобулярные фибриллы начинают преобразовываться в фибриллы без глобул, и диаметр их уменьшается до 0.1 мкм. По-видимому, с увеличением продолжительности полимеризации расслоение реакционной среды возрастает, увеличивается объем фазы, обогащенной полимером, что способствует повышению плотности фибриллярных пучков, поэтому их диаметр уменьшается. С ростом интенсивности облучения образца до 26 и далее до 72 мВт/см² уменьшаются диаметр гладких фибриллярных пучков и размер пор в фибриллярных агрегатах.

Эволюцию полимерных сеток из бисакрилатов III и IV в процессе их образования в среде жидкого кристалла 5-ЦБ можно представить следующим образом [26]. На начальном этапе фотополимеризации формируется полимерная микросетка, хорошо совместимая с жидким кристаллом. При фазовом расслоении образуются первые глобулы размером 0.1 мкм. Они постепенно агрегируют и образуют глобулярную сетку. В дальнейшем с повышением конверсии сетки из бисакрилата IV количество глобулярных цепей возрастает, но их структура и размер глобул сохраняются. Для сетки из бисакрилата III с увеличением конверсии происходит превращение глобулярных цепей в фибриллярные цепи, которые образуют плотные пучки фибрилл. Это превращение обусловлено конформационной гибкостью звеньев сетки бисакрилата III, в составе которых содержатся группы (CH₂)₆.

Полученные данные по формированию структуры полимерной сетки в момент ее образования открывают возможность управлять данным процессом. Так, были получены сополимеры трех видов из бисакрилатов разной химической структуры: из III и IV, из бисакрилата 4,4-бис{4-[6-(акрилоилокси)гексилокси]бензоат}бифенилена



и бисакрилата IV, а также из бисакрилатов III и V [28]. Соплимеры получали в среде жидкого кристалла E48 (продукт “Merck”).

Молекула бисакрилата V в отличие от III имеет дополнительно еще две бензоатные группы, которые вместе с центральным бифениленовым фрагментом образуют очень жесткое мезогенное звено. Суммарная концентрация смеси двух бисакрилатов в среде E48 составляла 3 мас. %, интенсивность УФ-облучения 1.75 мВт/см², толщи-

на образца 15 мкм. Были изготовлены сополимеры с массовым соотношением мономеров 25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25.

Показано, что для сополимеров разного состава из пар III и IV, V и IV, полученных в среде нематика E48, морфология сетки изменяется следующим образом. С повышением концентрации первого соединения она переходит от морфологии, типичной для бисакрилата IV, к морфологии, типичной для бисакрилатов III или V, т.е. глобулярные фибриллы с размером 0.2 мкм сменяются фибриллами с диаметром 0.1 мкм.

Полимеризация в изотропной фазе E48 приводит к некоторым новым структурам. Так, в сополимере III–IV с ростом доли V от 25 до 75 мас. % глобулярность фибрилл возрастает и их диаметр увеличивается от 0.1 до 0.3 мкм. Для сополимера V–IV с ростом доли V до 75 мас. % в морфологии сетки появляются более крупные глобулы (0.3 мкм) и пластины размером несколько микрон.

Структура сетки сополимеров V и III тоже интересная. В нематической мезофазе они образуют фибриллярную сетку независимо от соотношения бисакрилатов. В изотропной фазе E48 наблюдается сетка из пластин с большими порами: размер пластин 1 мкм, а их толщина 0.1 мкм [28]. Следует еще раз подчеркнуть, что размеры глобул, пластин и других надмолекулярных структур найдены расчетным путем и сопоставлены с данными СЭМ.

Таким образом, морфология полимерных сеток, полученных из бифункциональных мономеров в нематической мезофазе или изотропной жидкости, очень разнообразная и неоднородная. Это приводит к неоднородному распределению молекул жидкого кристалла в ячейках полимерных сеток.

Следует подчеркнуть, что в ЖК-гелях, как показано в работе [7], имеются два типа молекул жидких кристаллов: сильно связанные с полимерной сеткой и слабо связанные с ней. Представленные данные получены при изучении тепловых эффектов в ЖК-гелях, в частности энтальпии фазовых переходов. На рис. 9 приведены энтальпии фазовых переходов нематик–изотропная фаза для ЖК-геля на основе бисакрилата I и нематика 5-ЦБ и вычисленные из этих данных доли сильно связанных с полимерной сеткой молекул нематика. Видно, что при содержании нематика 95 мас. % только 22% молекул 5-ЦБ сильно связаны с сеткой. При содержании нематика 70 мас. % сильно связанных молекул оказывается 75%.

Оптические свойства. Изучение температурной зависимости двойного лучепреломления ЖК-гелей, полученных при разной концентрации бисакрилата I в нематике 5-ЦБ, показало

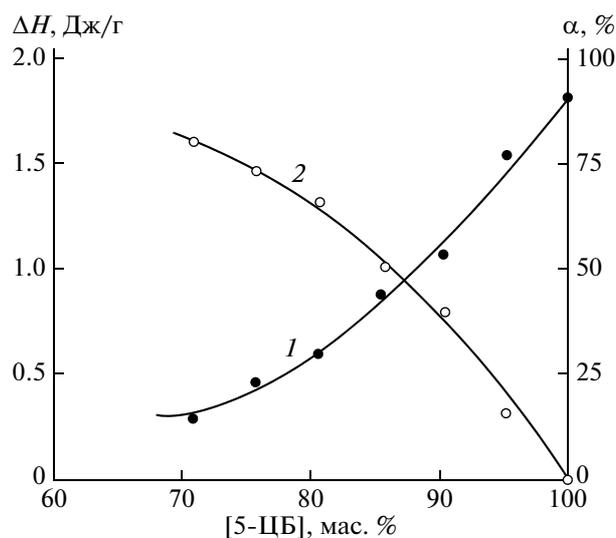


Рис. 9. Теплота фазового перехода нематик–изотропная жидкость (1) и доля α связанных с сеткой молекул 5-ЦБ (2) для ЖК-геля на основе бисакрилата I.

(рис. 10), что данные композиты обладают ДЛП при температурах выше, чем температура перехода нематика в изотропную фазу. С повышением концентрации бисакрилата I величина ДЛП растет. Это обусловлено в первую очередь тем, что благодаря влиянию полимерной сетки молекулы нематика сохраняют упорядочение и в изотропной фазе, так как сама сетка в широком температурном интервале (от 40 до 120°C) является до некоторой степени упорядоченной – ее фибриллы ориентированы преимущественно в направлении директора нематика [7]. Еще одно доказательство упорядочения самой сетки следует из того факта, что образцы ЖК-гелей, в которых нематик заменен изотропным хлорбензолом, тем не менее, обладают заметным ДЛП (от 0.01 до 0.04), и оно не зависит от температуры [18].

Полимерная сетка влияет и на характер фазового перехода нематик–изотропная фаза [29]. Известно, что чистый нематик 5-ЦБ испытывает фазовый переход первого рода. В ЖК-гелях (III и 5-ЦБ) с ростом концентрации полимера начальное ДЛП уменьшается, температура перехода сдвигается в сторону низких температур, а сам фазовый переход приобретает черты перехода второго рода.

Рассмотрим теперь электрооптический эффект гомогенных образцов ЖК-гелей с нематиками с положительной диэлектрической анизотропией. Для исследования эффекта планарный образец ЖК-геля помещали между скрещенными поляризаторами таким образом, чтобы директор нематика был направлен под углом 45° к плоскостям поляризации поляризаторов. В данном случае образец ЖК-геля прозрачен. Затем на образец

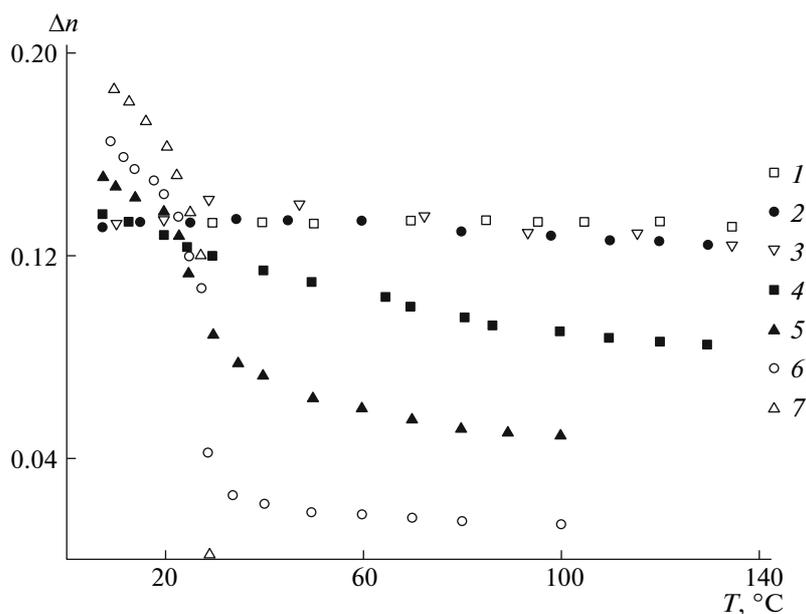


Рис. 10. ДЛП как функция температуры для ЖК-гелей, полученных из бисакрилата I и нематика 5-ЦБ при его концентрации 100 (1), 90 (2), 70 (3), 50 (4), 30 (5) и 10 мас. % (6); 7 – чистый 5-ЦБ.

подается электрическое поле в направлении, перпендикулярном директору нематика, и молекулы нематика начинают переориентироваться по полю. ДЛП образца начинает уменьшаться, и, когда директор нематика расположится по направлению электрического поля, оно станет равным нулю. При этом образец затемняется, т.е. происходит обычный и хорошо известный переход Фредерикса, который в ЖК-гелях сопровождается рассеянием света.

В описанном эксперименте измеряется кривая пропускания, т.е. зависимость пропускания света образцом от электрического напряжения. Напряжение, при котором образец затемняется, называется критическим напряжением. Сразу же заметим, что критическое напряжение для

ЖК-гелей значительно превышает критическое напряжение для чистых нематиков, что обусловлено влиянием полимерной сетки. Данный эффект был исследован во многих работах [10, 25, 30–35]. Было показано [10, 30, 31], что с ростом концентрации бифункционального мономера критическое напряжение увеличивается, так как повышается плотность сетки. Это хорошо видно на рис. 11, где приведены кривые пропускания ЖК-геля на основе бисфенол-А-диметакрилата и нематика E48 [30].

Критическое напряжение зависит также и от температуры полимеризации [31], поскольку с ростом температуры полимеризации, как было показано нами выше, пучки фибрилл полимерной сетки и ее ячейки становятся более крупными. Укрупнение ячеек приводит к образованию больших агрегатов (доменов) нематика, которые меньше подвержены влиянию сетки и поэтому переориентируются при более низком напряжении.

Интенсивность УФ-облучения образца при полимеризации также влияет на критическое напряжение. Для ЖК-гелей, полученных из бисакрилата RM206 и нематика ZLI4469-100 при интенсивности 0.04 и 12 мВт/см², критическое напряжение равно 2.1 и 3.8 В соответственно [25]. Это обусловлено тем, что, как было показано выше, при низкой интенсивности УФ-излучения образуется менее плотная полимерная сетка, которая не влияет на свободу ориентации нематика. При высокой интенсивности облучения сетка

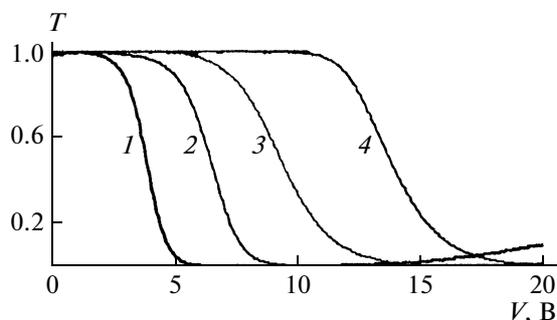


Рис. 11. Зависимость пропускания от электрического напряжения для ЖК-гелей на основе бисфенол-А-диметакрилата в среде нематика E48. Толщина образца 10.5 мкм. Концентрация мономера при синтезе 2 (1), 3 (2), 4 (3) и 5 мас. % (4).

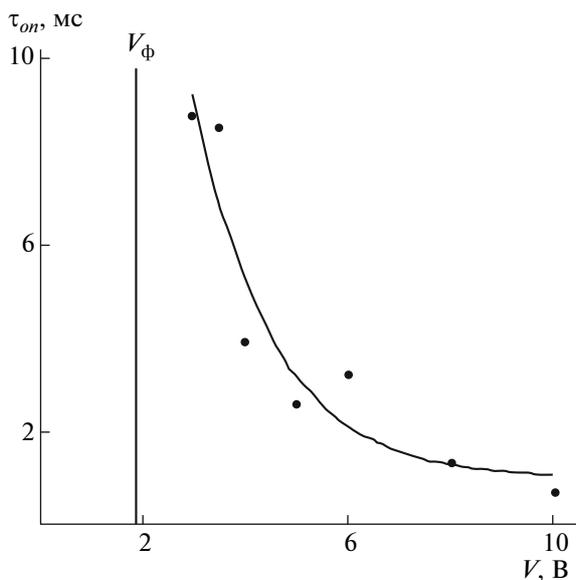


Рис. 12. Зависимость времени включения τ_{on} от электрического напряжения для ЖК-геля на основе бисфенол-А-диметакрилата в среде нематика 1277. V_{ϕ} – критическое напряжение Фредерикса.

становится плотной, что затрудняет ориентацию ЖК-молекул.

Было показано [10, 35], что критическое напряжение для гомогенных образцов ЖК-гелей с ростом толщины образцов увеличивается, хотя для чистых нематиков оно не зависит от толщины образцов. Причина такого поведения, по-видимому, состоит в том, что в результате полимеризации нематик сосредоточивается в доменах, которые отделены друг от друга тонкими перегородками полимерной сетки. Ориентация нематика при этом не нарушается, и его молекулы в каждом домене при приложении электрического напряжения переориентируются как в чистом планарном образце. Ясно, что чем большее количество доменов вовлечено в процесс переполаризации, тем выше критическое напряжение.

Большое значение имеют динамические характеристики электрооптического эффекта в ЖК-гелях. Типичные результаты исследования времен включения и выключения получены для ЖК-гелей на основе бисфенол-А-диметакрилата в среде нематика 1277 (продукт Научно-исследовательского института полупродуктов и красителей) [34, 35]. Найдено, что время включения электрооптического эффекта τ_{on} с увеличением электрического напряжения резко падает с 8 мс при напряжении 3 В до 1 мс при 10 В (рис. 12). В то же время τ_{off} не зависит от напряжения и равно ~8 мс.

До сих пор мы рассматривали электрооптический эффект гомогенных образцов ЖК-гелей с

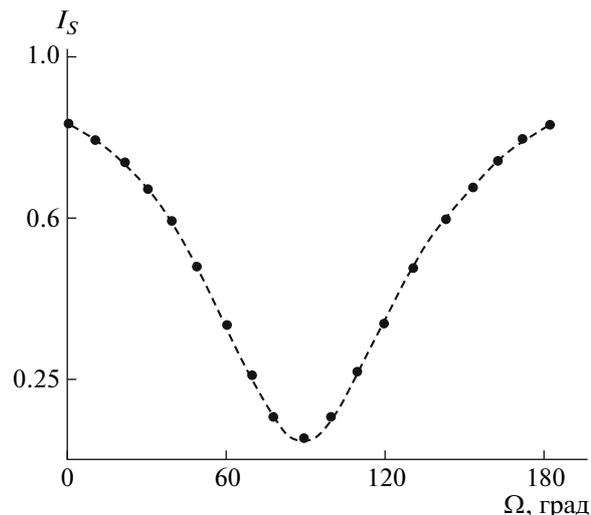


Рис. 13. Зависимость интенсивности рассеянного света I_S от угла Ω между направлением плоскости поляризации и направлением директора жидкого кристалла для планарного образца ЖК-геля (аналог бисакрилата I, но без боковой группы CH_3 , и 95 мас. % жидкого кристалла E7) при напряжении 40 В.

нематиками, диэлектрическая анизотропия которых положительная. Теперь мы рассмотрим электрооптический эффект в ЖК-гелях с нематиками, имеющими отрицательную диэлектрическую анизотропию. Было показано [36], что в гомеотропной текстуре ЖК-геля, полученной на основе 0.5 мас. % поливинил-4-метокси-циннамата в среде нематика E18, молекулы нематика ориентированы перпендикулярно опорным стеклам. Такая текстура является темной в скрещенных поляризаторах, но она просветляется при приложении к ней электрического напряжения вдоль директора нематика. Поскольку установить корреляцию между направлением директора в переориентированном гомогенном слое и направлением поляризации невозможно, просветление не является максимальным. Однако оно достигает 60% при напряжении всего в 2 В.

Для получения непрозрачных ЖК-гелей в исходном состоянии можно использовать неориентированные образцы ЖК-гелей с нематиками с положительной диэлектрической анизотропией. При приложении к таким образцам (например, на основе бисфенол-А-диметакрилата с нематиком E48) электрического напряжения молекулы нематика ориентируются вдоль поля, и образцы ЖК-геля становятся прозрачными в неполяризованном свете при напряжении порядка 7–10 В [37].

Рассмотрим теперь рассеяние света ЖК-гелями. Было показано [38], что если образцы ЖК-гелей толщиной 6–10 мкм освещать неполяризованным светом, то оказывается, что они прозрач-

ны на ~50–60%. Это обусловлено тем, что образцы по-разному рассеивают свет разной поляризации. Данный эффект хорошо демонстрирует рис. 13, на котором приведена зависимость интенсивности света, рассеянного образцом ЖК-геля из бисакрилата, являющегося аналогом бисакрилата I, но без боковой группы CH_3 , в жидком кристалле E7 (95 мас. %) от угла Ω между направлением плоскости поляризации и направлением директора E7 планарного образца геля при напряжении 40 В. Видно, что максимальное рассеяние наблюдается при $\Omega = 0$ и 180° , а минимальное рассеяние при $\Omega = 90^\circ$. По-видимому, при приложении электрического напряжения длинные оси молекул изменяют свою ориентацию и становятся под углом к направлению электрического поля. В такой ситуации обыкновенный показатель преломления n_o не будет зависеть от угла между падающим светом и директором нематика. В то же время эффективный необыкновенный показатель преломления $(n_e)_{\text{eff}}$ зависит от данного угла. Поэтому для света, поляризованного в горизонтальном направлении, n_o не изменится на всем пути прохождения света через образец, и свет не будет рассеиваться. Для света, поляризованного в вертикальном направлении, $(n_e)_{\text{eff}}$ будет меняться, и свет будет рассеиваться. Таким образом, рассеяние должно быть тем больше, чем больше необыкновенный показатель преломления нематика.

Для подтверждения этой точки зрения [38] были приготовлены ЖК-гели одного и того же состава, но с различными нематиками, которые имели примерно одну и ту же величину n_o , но разные значения n_e , т.е. различные ДЛП. Оказалось, что чем больше ДЛП (т.е. n_e), тем больше интенсивность рассеяния света.

Зависимость интенсивности рассеянного света от электрического напряжения для того же образца геля, что и на рис. 13, представлена на рис. 14. Здесь приведены результаты измерения интенсивности компоненты рассеянного света с поляризацией, перпендикулярной директору нематика, при разных углах рассеяния. Видно, что при низком напряжении интенсивность рассеяния довольно быстро уменьшается. При повыше-

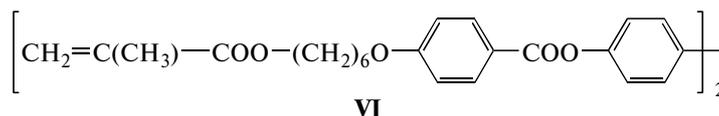
нии напряжения рассеяние проходит через небольшой максимум вблизи $\theta = 15^\circ$ и затем также уменьшается.

ЖК-гели с холестериками

Морфология. Структура ЖК-гелей с холестериками отличается от рассмотренных выше структур с нематиками. Это отличие обусловлено спиральным строением холестерических жидких кристаллов. Оно наглядно проявляется при изучении образцов ЖК-гелей планарной ориентации, когда ось спирали холестерика направлена перпендикулярно поверхности стекол ячейки, а молекулы жидких кристаллов ориентированы параллельно поверхности стекол. Такие образцы прозрачны (шаг спирали 10 мкм), их исследовали методом конфокальной микроскопии [19]. Образцы получали фотополимеризацией мезогенного бисакрилата RM206 в среде холестерика (нематик E48 с хиральной добавкой R1011) и люминофора, который позволял различать на изображении и жидкий кристалл, и полимерную сетку. Все соединения – продукты фирмы “Merck”. Концентрация RM206 составляла 4 мас. %, интенсивность УФ-излучения 0.5 мВт/см^2 , продолжительность облучения образца 5.5 ч.

Морфология таких образцов ЖК-гелей показана на рис. 15. Микроскоп последовательно фокусировался на глубину 4, 5 и 6 мкм от покровного стекла ячейки, сканируя тем самым структуру соответствующих слоев образца. Светлые участки – это молекулы жидкого кристалла, темные – полимерная сетка. Хорошо видно, что как молекулы жидкого кристалла, так и фибриллы полимерной сетки по мере удаления от верхней поверхности поворачиваются на угол 35° , что точно соответствует шагу спирали 10 мкм. Таким образом, полимерная сетка отражает спиральное строение молекул жидкого кристалла.

Было проведено подробное исследование морфологии таких ЖК-гелей [19–22]. Их получали фотополимеризацией бисакрилата RM206 и бисметакрилата 4,4-бис- $\{4-[6-(\text{метакрилоилокси})\text{гексилокси}]\text{бензоат}\}$ бифенилена



в жидком кристалле E48.

Было изучено влияние температуры фотополимеризации RM206 (14, 33 и 44°C) на структуру сетки. На рис. 16 хорошо видно влияние холестерика на структуру сетки. Сетки, синтезированные

при низких температурах, проявляют небольшое закручивание, а при 44°C закручивание не наблюдается, хотя при этой температуре гель еще находится в холестерической мезофазе. При всех исследуемых температурах сетка на основе бис-

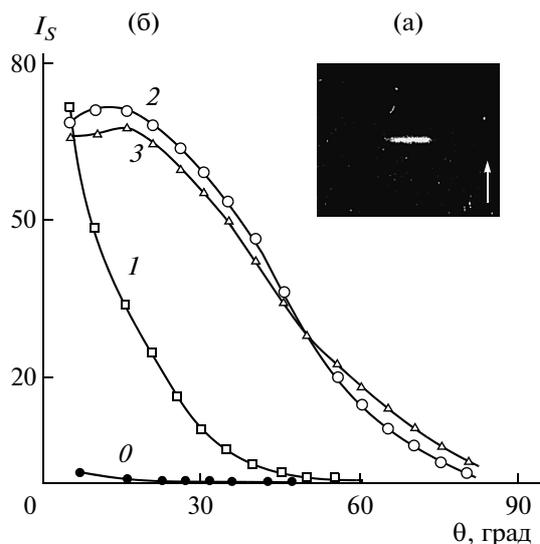


Рис. 14. Картина рассеянного света (а) и зависимость интенсивности рассеянного света I_S от угла рассеяния при напряжении 20 (1), 40 (2) и 60 В (3) (б) для ЖК-геля того же состава, что и на рис. 13. Стрелкой указано направление директора нематика.

акрилата RM206 состоит из тонких фибриллярных пучков. С повышением температуры возрастает лишь размер ячеек сетки. При 44°C размер ячеек составляет в среднем 0.4–0.5 мкм.

В отличие от сетки на основе RM206 сетка из бисметакрилата VI совершенно не изменяет свою морфологию при вариации температуры полимеризации. Она состоит из глобулярных фибрилл с ячейками размером 0.2–1.0 мкм. Глобулярная структура сетки из бисметакрилата VI обусловлена, как считают авторы [19–22], его ограниченной растворимостью в жидком кристалле E48. Так, бисметакрилат VI растворяется в жидком кристалле E48 при концентрации не более 1–2 мас. %; при концентрации 6–8 мас. % он ограниченно растворим. В то же время ограничение растворимости бисакрилата RM206 в жидком кристалле E48 наступает лишь при 40 мас. %.

Влияние концентрации бисметакрилата в ЖК-гелях на его морфологию изучали на примере образцов, содержащих 1, 2 и 4 мас. % бисметакрила-

та VI. По данным СЭМ, полимерная сетка, образованная из 1 мас. % VI, состоит из гладких фибрилл. В сетке из 2 мас. % VI кроме гладких фибрилл появляются глобулярные фибриллы, а сетка из 4 мас. % этого бисметакрилата состоит только из типичных глобулярных фибрилл. Пучки глобулярных фибрилл образуют ячейки размером 0.2–1.0 мкм.

Влияние интенсивности и продолжительности УФ-облучения изучали только для ЖК-геля, полученного из 6 мас. % бисакрилата RM206. На рис. 17 приведены микрофотографии СЭМ жидкокристаллического геля, полученного полимеризацией RM206 при интенсивности облучения 0.05 и 2.7 мВт/см² в течение 5.5 ч. На микрофотографиях ясно видно уменьшение плотности пучков фибрилл сетки с возрастанием интенсивности облучения. Было найдено, что средний размер ячеек сетки составляет 0.4–0.5 мкм. При большей интенсивности облучения (5.4 мВт/см²) картина не меняется. Кроме того, спиральная структура холестерика явно влияет на полимерную сетку в образцах, полученных при низкой интенсивности облучения. Таким образом, интенсивность облучения образцов сетки в процессе их синтеза влияет в основном на размер ячеек сетки.

Для исследования эволюции морфологии полимерной сетки, полученной в среде холестерика, приводили в контакт каплю хирального бисакрилата RM9 с нематиком E7 (продукты “Merck”). В результате взаимной диффузии в течение 22 ч получали смесь с градиентом концентрации. Далее эту смесь подвергали УФ-облучению, и образующийся ЖК-гель исследовали методами СЭМ и поляризационной микроскопии [39]. При большой концентрации бисакрилата RM9 наблюдалась типичная холестерическая текстура Гранджана. Но при увеличении концентрации нематика E7 в ЖК-геле формировалась фибриллярная сетка с ячейками разной величины (0.2–0.4 мкм) и ориентации. При этом фибриллярная структура постепенно нарушалась, в ней появлялись сначала вкрапления отдельных глобул, а затем фибриллярно-глобулярная структура превращалась только в неупорядоченную глобулярную холестериче-

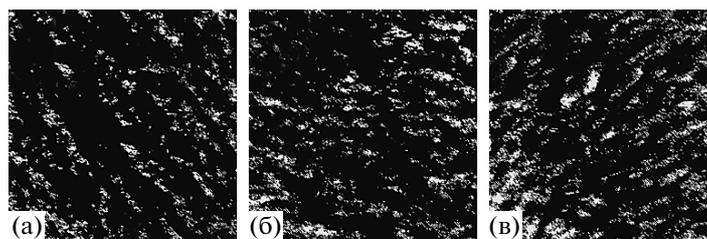


Рис. 15. Структура ЖК-гелей с холестериком на основе бисакрилата RM206 (4 мас. %), наблюдаемая методом конфокальной микроскопии при фокусировке на глубину 4 (а), 5 (б) и 6 мкм (в).

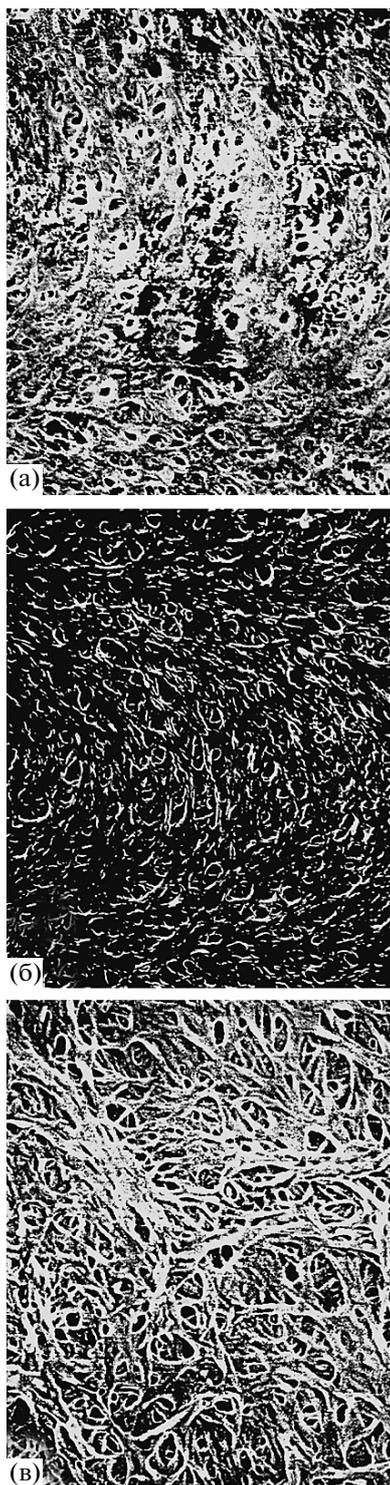


Рис. 16. Структуры полимерных сеток ЖК-гелей с холестериком на основе бисакрилата RM206 (6 мас. %), наблюдаемые методом СЭМ. Температура полимеризации 14 (а), 33 (б) и 44°С (в).

скую структуру. Оказалось, что поры в сетке образуются в местах нарушения холестерической текстуры, когда шаг спирали становится больше толщины экспериментальной ячейки. При уве-

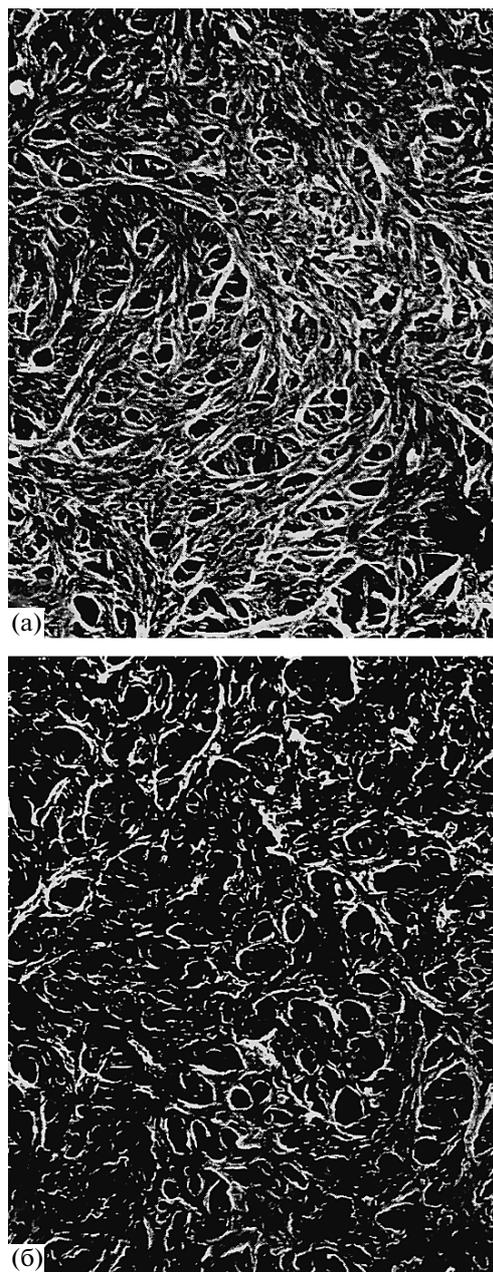


Рис. 17. Структуры полимерных сеток ЖК-гелей с холестериком того же состава, что и на рис. 16, наблюдаемые методом СЭМ. Интенсивность УФ-облучения при полимеризации 0.05 (а) и 2.7 мВт/см² (б).

личении концентрации нематика ячейки сетки становятся менее протяженными.

Оптические свойства. Хорошо известно, что главной особенностью оптических свойств холестериков, обусловленной их слоистой спиральной структурой, является селективное отражение (пропускание) света. Этот эффект есть следствие закона Брэгга–Вульфа, т.е. следствие того, что структура, расстояние между слоями которой примерно равно длине световой волны, селектив-

но отражает только тот свет, длина волны которого λ_m примерно равна шагу спирали. Естественно, что в спектрах пропускания света пику селективного отражения будет соответствовать пик селективного пропускания. При этом, как будет показано ниже, полимерная сетка способствует фиксации максимума селективного отражения или пропускания света.

В работах [8, 40, 41] было изучено влияние полимерной сетки на селективное отражение ЖК-гелей, которые получали УФ-полимеризацией 20 мас. % бисакрилата I в смеси СМ40 (продукт “Merck”), состоящей из 60 мас. % нематика Е44 и 40 мас. % холестерика СВ15 (продукты “Merck”). Найдено, что до полимеризации λ_m смеси смещено в сторону большей длины волны по сравнению с чистым холестериком (рис. 18). Этот эффект частично связан с увеличением показателя преломления смеси и частично с ростом шага спирали. После полимеризации в спектре пропускания ЖК-геля видны два пика. Один пик (главный) расположен в том же диапазоне, что и для неполяризованной смеси, второй – вблизи пика чистого холестерика. Появление второго пика указывает на фазовое расслоение в системе. Тот факт, что главный пик только немного смещен относительно его положения после полимеризации, свидетельствует о том, что он соответствует первоначальной структуре, сохраненной в сетке. По-видимому, сетка, образованная 20 мас. % бисакрилата, дает главный пик, и она содержит большое количество молекул холестерика, которые химически не связаны с сеткой, но, тем не менее, сильно влияют на нее.

Химическая природа холестерика и бифункциональных мономеров, а следовательно, и морфология полимерной сетки влияют на селективное отражение ЖК-гелей. Влиянию химической структуры сетки посвящена интересная работа [42]. Авторы синтезировали четыре производных холестерина разной функциональной активности: холестерил-4-гексилоксибензоат (1), холестерил-4-(6-акрилоилоксиэтилокси)бензоат (2), холестерил-3,4-бис-(2-акрилоилоксиэтокси)бензоат (3) и холестерил-3,4-бис-(2-акрилоилоксигексилокси)бензоат (4). Три последних соединения содержат акрилатные группы и образуют полимерную сетку в результате их сополимеризации с бисакрилатом I. В качестве низкомолекулярного холестерика был использован нематик SLC-1717 с хиральной добавкой. Так как соединение 1 не участвует в образовании полимерной сетки, селективное отражение света такого ЖК-геля практически не меняется при полимеризации. Иное дело, когда в сетку встраиваются другие холестерика. Соединение 2, имеющее одну акрилатную группу, приводит к расширению полосы селективного поглощения с 95 до 142 нм при температуре полимеризации 25°C и к размытой по-

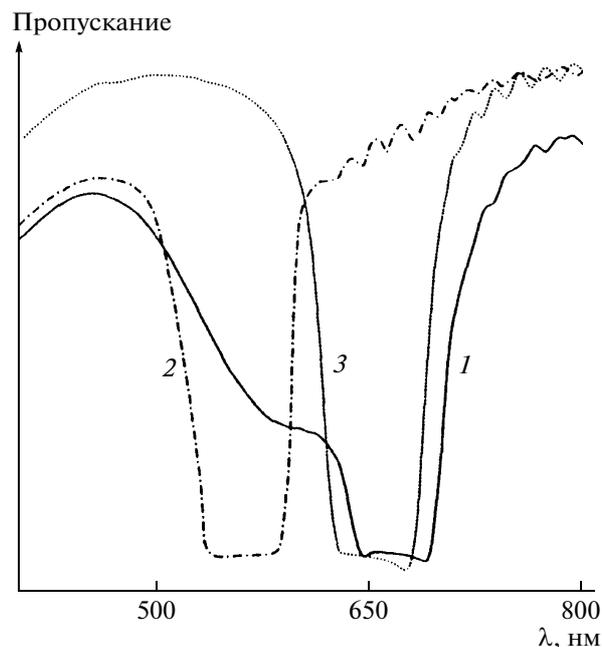


Рис. 18. Селективное пропускание для ЖК-гелей на основе бисакрилата I (20 мас. %) и холестерика СМ40 (1), чистого холестерика (2) и их смеси до полимеризации (3).

лосе поглощения при 55°C. Для сополимеров, полученных при 25°C из бисакрилата I и соединений 3 и 4, содержащих по две акрилатные группы, полоса селективного поглощения света сужается с 75 до 60 нм. Полимеризация при 55°C приводит к расширению полосы селективного поглощения до 248 нм.

Эти изменения в спектрах селективного поглощения света коррелируют с морфологией полимерных сеток. Если полимерная сетка с холестериком I является плотной и содержит тонкие фибриллы, то сетки с другими холестериками менее плотные и изобилуют ячейками больших размеров.

В работе [43] на примере ЖК-геля из акрилатов полиуретана, полученных в среде нематика и хиральной добавки, показано, что спектры селективного пропускания зависят от ММ полимера. С ее ростом полоса поглощения света сужается, хотя длина волны селективного пропускания остается практически постоянной.

Электрическое поле тоже влияет на спектры селективного поглощения света [8, 40, 41]. Как уже было сказано, в ЖК-гелях есть два типа молекул холестерика – связанные с полимерной сеткой и относительно свободные. Первые ответственны за вторичный пик селективного поглощения, вторые – за главный пик. Эти два типа молекул должны по-разному реагировать на электрическое поле и, следовательно, на положение пиков селективного пропускания света. Были

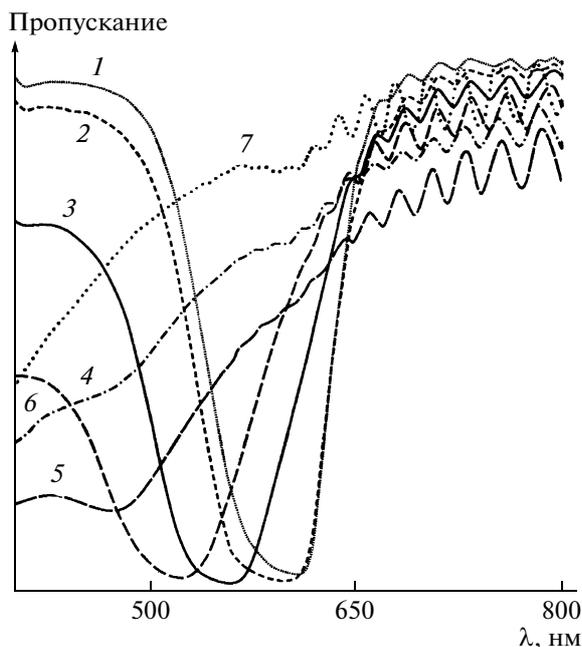


Рис. 19. Пропускание как функция длины волны λ падающего света для ЖК-гелей на основе бисакрилата I и холестерика SM40 (95%). Напряжение 0 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6) и 35 В (7). Правый (1–6), левый циркулярно поляризованный свет (7).

исследованы два ЖК-геля, содержащих 5 и 10 мас. % бисакрилата I в среде холестерика SM40 (с положительной диэлектрической анизотропией). Было показано, что переменное электрическое поле, приложенное по оси спирали, практически не влияет на положение пиков селективного поглощения ЖК-геля с 10 мас. % бисакрилата I. По-видимому, сетка препятствует электрическому полю в ориентации свободных молекул холестерика (переход Фредерикса) на 90° , и они остаются в планарной ориентации. Небольшие изменения в положении вторичного пика селективного поглощения света указывают на сильное влияние полимерной сетки.

Исследование влияния постоянного поля на спектры пропускания принесло интересные результаты. На образец подавалось положительное или отрицательное напряжение при условии, что один электрод был при нулевом потенциале. При положительном напряжении оба пика селективного пропускания света смещаются в сторону длинных волн с небольшим уменьшением амплитуды. Такой сдвиг нельзя приписать повороту спирали или уменьшению ДЛП, поскольку указанные факторы должны приводить к сдвигу пиков пропускания в сторону коротких волн. Следовательно, единственным объяснением может быть только увеличение шага спирали. Кроме того, интенсивность второго пика пропускания света с ростом напряжения уменьшается. Это, веро-

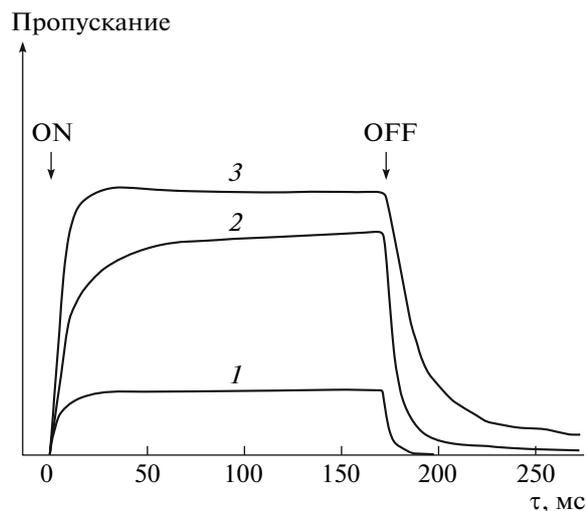


Рис. 20. Зависимость нормализованного (по отношению к 100%-ному отражению) пропускания света от времени τ действия электрического напряжения для образцов ЖК-гелей, содержащих 95 мас. % холестерика SM40. Стрелками показаны моменты включения и выключения эффекта. Напряжение 25 (1), 30 (2) и 33 В (3).

ятно, свидетельствует о том, что с повышением напряжения связь молекул холестерика с полимерной сеткой увеличивается [8].

Совсем по-другому ведет себя ЖК-гель того же состава, но с концентрацией бисакрилата I, равной 5 мас. %. На рис. 19 приведены спектры селективного пропускания такого ЖК-геля, полученные с использованием правого циркулярно поляризованного света при разных напряжениях. Видно, что с ростом напряжения пик селективного пропускания смещается в сторону коротких волн, причем амплитуда пика уменьшается, а при высоких напряжениях пик вообще сглаживается. Сдвиг можно объяснить уменьшением показателя преломления и поворотом оси спирали, о чем мы говорили выше. Последняя причина очевидна при высоких напряжениях, при которых пик селективного пропускания света практически исчезает. Фоновое пропускание демонстрирует кривая пропускания, полученная при использовании левого циркулярно поляризованного света при напряжении 35 В.

На рис. 20 представлены динамические характеристики влияния электрического поля на фоновое рассеяние того же геля. Образец освещался левым циркулярно поляризованным светом. Здесь показана интенсивность пропускания образца (нормализованная по отношению к 100%-ному рассеянию) на длине волны 589 нм, соответствующей максимуму пропускания света в отсутствие напряжения, в зависимости от времени действия электрического импульса. Видно, что интенсивность отражения света с ростом напря-

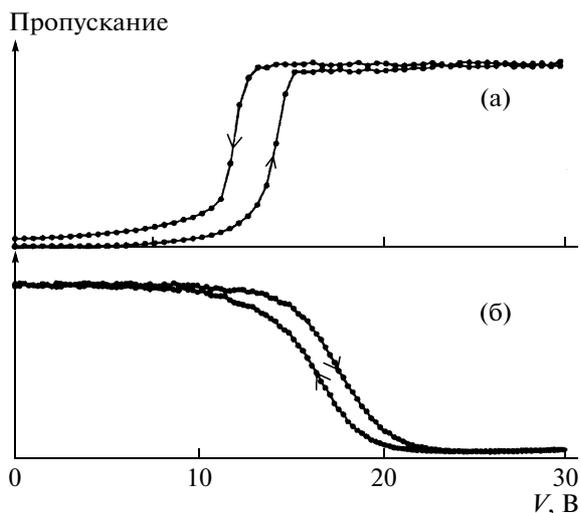


Рис. 21. Пропускание образцов ЖК-гелей на основе бисакрилата IV в среде холестерика (нематика E48 с хиральной добавкой CB15) как функция электрического напряжения V . а – “нормальная мода”, б – “обратная мода”.

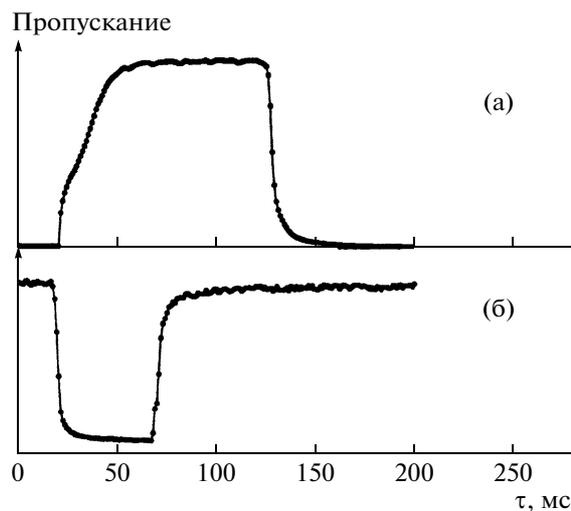


Рис. 22. Динамическая чувствительность пропускания света образцов того же ЖК-геля, что и на рис. 21. а – “нормальная мода”, б – “обратная мода”. Пояснения в тексте.

жения увеличивается из-за сдвига максимума поглощения в сторону коротких волн. При напряжении выше 33 В система становится максимально рассеивающей. Рисунок 20 показывает, что время включения эффекта составляет ~25 мс. После выключения напряжения рассеивающее состояние сохраняется еще несколько минут, а затем исчезает.

Рассмотрим теперь электрооптические эффекты ЖК-гелей с холестериками. Они связаны с текстурными превращениями под действием электрического поля. Различают два вида эффектов. Первый – это так называемая “нормальная мода”, когда холестерик в исходном состоянии образует конфокальную текстуру, рассеивающую падающий свет, а при приложении электрического напряжения переходит в прозрачную планарную текстуру. Второй эффект – так называемая “обратная мода”, когда в исходном состоянии холестерик в гомогенной текстуре прозрачен, а под действием напряжения переходит в конфокальную непрозрачную текстуру.

Для исследования электрооптических эффектов были получены ЖК-гели на основе бисакрилатов IV и аналога VI, но без двух групп $(\text{CH}_2)_6$ в молекуле, в среде нематика E48 с холестериком CB15 [44]. Конфокальная текстура ЖК-геля для “нормальной моды” была образована УФ-облучением смеси в гомеотропной ориентации при приложении электрического поля. Гомогенная текстура для “обратной моды” получалась при спонтанной ориентации холестерика на опорных поверхностях с планарным микрорельефом. На рис. 21 приведена зависимость пропускания образцов ЖК-геля толщиной 10 мкм от напряжения

в “нормальной” и “обратной” модах. В “нормальной моде” (рис. 21а) в начальном состоянии образец практически непрозрачен (пропускание ~1%), но при достижении критического напряжения 16 В пропускание резко возрастает до 80%. При понижении напряжения явно виден гистерезис, причем ослабление пропускания света наблюдается при меньших значениях напряжения.

В “обратной моде” (рис. 21б) в исходном состоянии образец пропускает 82%, и пропускание света не изменяется до достижения критического напряжения 13 В, когда образец переходит в конфокальную текстуру и становится непрозрачным. По достижении напряжения 20 В прозрачность падает до 4%.

Динамическая чувствительность электрооптических эффектов показана на рис. 22. На образец подавали синусоидальное напряжение с амплитудой 40 В длительностью 50 или 100 мс. Из этих измерений найдено, что время включения в режиме “нормальная мода” составляет ~40 мс, а время выключения 15 мс (рис. 22а). Динамические характеристики “обратной моды” гораздо лучше – время включения и выключения при 30 В – около 5 мс (рис. 22б).

Как было показано выше, электрооптический эффект в режиме “обратной моды” обладает характеристиками, которые делают его перспективным для практического использования при построении элементов управления оптическим излучением и отображения информации. В связи с этим данный эффект изучался более подробно. Оказалось, что пропускание света образцами зависит от знака циркулярно поляризованного света. Так, для ЖК-геля на основе бисакрилата I

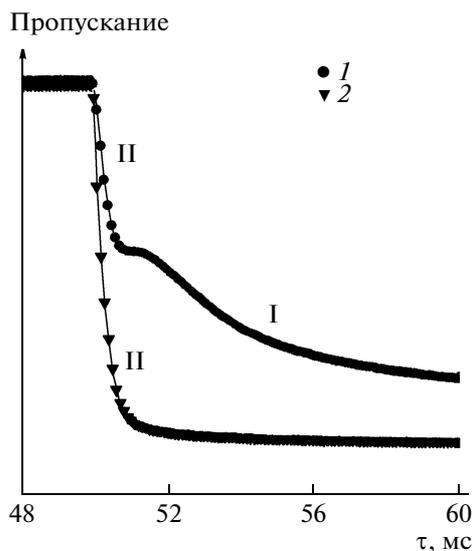


Рис. 23. Динамические характеристики рассеяния образцов ЖК-гелей на основе бисакрилата RM206 и холестерика (нематик E48 с хиральной добавкой R1011) при приложении электрического импульса длительностью 50 мс. Концентрация RM206 4 (1) и 8 мас. % (2). I и II — первая и вторая стадии процесса переориентации.

(95 мас. %) и холестерика CM5, как и для чистых холестериков, с ростом напряжения время включения становится меньше, а времена выключения больше [8].

Были получены очень интересные результаты [20–23, 45] при изучении свойств ЖК-гелей, синтезированных из бисакрилатов RM206, VI и FKS (фторированный аналог VI) в среде холестерика, который представлял собой коммерческую композицию нематика E48 и хиральной добавки R1011. Последние при смешении давали холестерик с шагом спирали 10 мкм.

Прежде всего следует обратить внимание на методику измерения диффузного отражения и пропускания. Впервые для данной цели использовали интегрирующую сферу, что позволило собрать на фотоприемник все рассеянное и прошедшее излучение и очень точно измерить эти параметры. Диффузное отражение определяли по интенсивности света, рассеянного назад, а пропускание — по интенсивности света, рассеянного вперед.

При изучении зависимости диффузного рассеяния света от электрического напряжения для ЖК-геля на основе RM206 было показано, что с повышением его концентрации рассеяние уменьшается. При этом обнаружен интересный эффект, который ярко проявляется при концентрации 4 мас. %. В результате переориентации молекул жидкого кристалла происходит двустадийное изменение текстуры из гомогенной в конфокаль-

ную. Первая — быстрая стадия при низких напряжениях имеет место в узком диапазоне напряжений, вторая — при больших напряжениях происходит в широком диапазоне напряжений. При возрастании концентрации полимера первый процесс исчезает, и переориентация определяется только вторым процессом.

Двустадийность процесса переориентации молекул жидкого кристалла, приводящая к изменению текстуры образца, хорошо проявляется в динамических характеристиках электрооптического эффекта (рис. 23). При приложении импульсного напряжения длительностью 50 мс образец, содержащий 4 мас. % бисакрилата RM206, переориентируется в две стадии, в то время как процесс переориентации образца с концентрацией 8 мас. % происходит в одну быструю стадию.

Характер переориентации зависит от химической структуры полимера. Так, для RM206 и FKS две стадии переориентации наблюдаются только при концентрации бифункциональных мономеров ниже 5 мас. %. Для бисакрилата VI это имеет место при всех концентрациях до 10 мас. %. Интересно отметить, что в процессах диффузного пропускания двустадийность переориентации не наблюдается.

Особенности процессов переориентации молекул холестериков обусловлены структурой ЖК-гелей. Как показано выше, во многих работах отмечалось, что молекулы жидких кристаллов в ЖК-гелях находятся в двух состояниях: вблизи фибрилл полимерной сетки молекулы жидкого кристалла сильно связаны с ней и трудно поддаются переориентации; молекулы жидкого кристалла, отстоящие от стенок сетки, слабо связаны с ней и легко переориентируются. Это в полной мере относится и к гелям с холестериками. Для доказательства наличия молекул холестерика, сильно связанных с полимерной сеткой, нагревали образец ЖК-геля до 200°C [41]. В ходе нагревания слабо связанные с сеткой молекулы холестерика разлагались и уходили из образца. Однако оптическая активность такого образца сохранялась, что подтверждало наличие в нем молекул холестерика, сильно связанных с сеткой.

Таким образом, молекулы холестерика, слабо связанные с полимерной сеткой, переориентируются под действием небольшого напряжения. И наоборот, молекулы холестерика, сильно связанные с полимерной сеткой, переориентируются только при больших напряжениях. При повышении концентрации полимера все молекулы холестерика сильно связываются с полимерной сеткой, и процесс переориентации становится одностадийным и происходит только при большом критическом напряжении. При этом с увеличением напряжения диффузное рассеяние остается постоянным.

Такая точка зрения хорошо согласуется и с морфологией ЖК-гелей. На рис. 24 показаны фотографии СЭМ жидкокристаллических гелей на основе RM206, синтезированных при разной концентрации RM206. Хорошо видно, что в образцах ЖК-гелей, полученных при концентрации бисакрилата 4 мас. %, полимерная сетка имеет ячейки большого размера, и такие образцы обладают двустадийной переориентацией. При более высокой концентрации RM206 структура сетки более плотная, большие ячейки отсутствуют, молекулы холестерика сильно связаны с фибриллами сетки, и такие образцы переориентируются в одну стадию.

В случае бисметакрилата VI структура сетки при концентрациях мономера 4, 6 и 8 мас. % практически одинакова, в ней преобладают толстые пучки фибрилл с ячейками большого размера. Это согласуется с тем, что при указанных концентрациях бисметакрилата VI процесс переориентации жидкого кристалла происходит в две стадии.

Условия полимеризации влияют на оптические свойства ЖК-гелей с холестериками [21, 22, 45]. Так, для образца ЖК-геля, полученного при концентрации бисакрилата RM206, равной 6 мас. %, и температуре 51°C, диффузное рассеяние света изменяется в две стадии, а для образца, синтезированного при 14°C, — в одну. Отмеченное различие тоже коррелирует с различием в морфологии полимерных сеток (рис. 16).

Максимальное диффузное рассеяние образцов линейно уменьшается с повышением температуры полимеризации. Одновременно линейно уменьшается и критическое напряжение рассеяния. Для образца, содержащего 6 мас. % бисметакрилата VI, критическое напряжение при температуре полимеризации 10°C равно 12 В, а при температуре полимеризации 50°C — 5 В. При этом время включения эффекта рассеяния света не зависит от температуры полимеризации, но время выключения резко растет с увеличением температуры полимеризации. Например, при температурах полимеризации 10 и 50°C оно равно 1 и 5 мс соответственно.

Интенсивность УФ-излучения при полимеризации также влияет на электрооптические свойства ЖК-гелей с холестериками. Образец, полученный при интенсивности 5.4 мВт/см², переориентируется в одну стадию, а образец, приготовленный при 0.05 мВт/см², — в две. Если посмотреть на микрофотографии данных ЖК-гелей (рис. 24), то хорошо видно, что первый образец имеет более плотную сетку по сравнению со вторым.

Критическое напряжение для рассеяния и пропускания света такими ЖК-гелями слабо

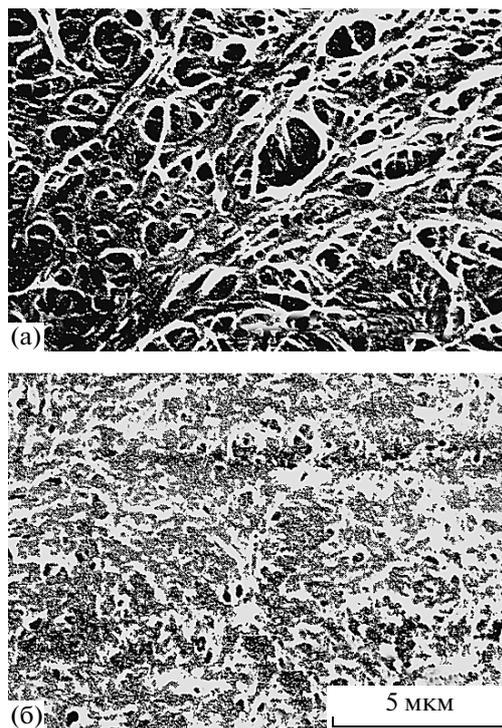


Рис. 24. Структура полимерной сетки ЖК-гелей, полученных при концентрации бисакрилата RM206 4 (а) и 6 мас. % (б).

уменьшается с увеличением интенсивности УФ-облучения образца при полимеризации.

Еще одним интересным эффектом в ЖК-гелях с холестериками является так называемый флексоэлектрический эффект [46, 47]. В исходном состоянии ЖК-гель образует однородно упорядоченную текстуру, где ось спирали холестерика расположена параллельно опорным поверхностям. При приложении электрического напряжения молекулы холестерика ориентируются по полю, а после снятия напряжения возвращаются в исходное упорядоченное состояние. Заметим, что в холестериках без сетки после снятия электрического поля образец не возвращается в исходную структуру, а переходит в конфокальную структуру. Таким образом, наличие полимерной сетки стабилизирует исходную однородно упорядоченную структуру.

Электрооптические свойства ЖК-гелей с холестериками, обусловленные флексоэлектрическим эффектом, определяются зависимостью угла наклона молекул холестерика к оси спирали от напряжения электрического поля. Угол наклона линейно растет с увеличением напряжения. Интересно, что эта зависимость одинакова для образцов до и после полимеризации.

Время включения электрооптического эффекта практически не зависит от электрического напряжения и при 24°C равно ~100 мс. Однако с по-

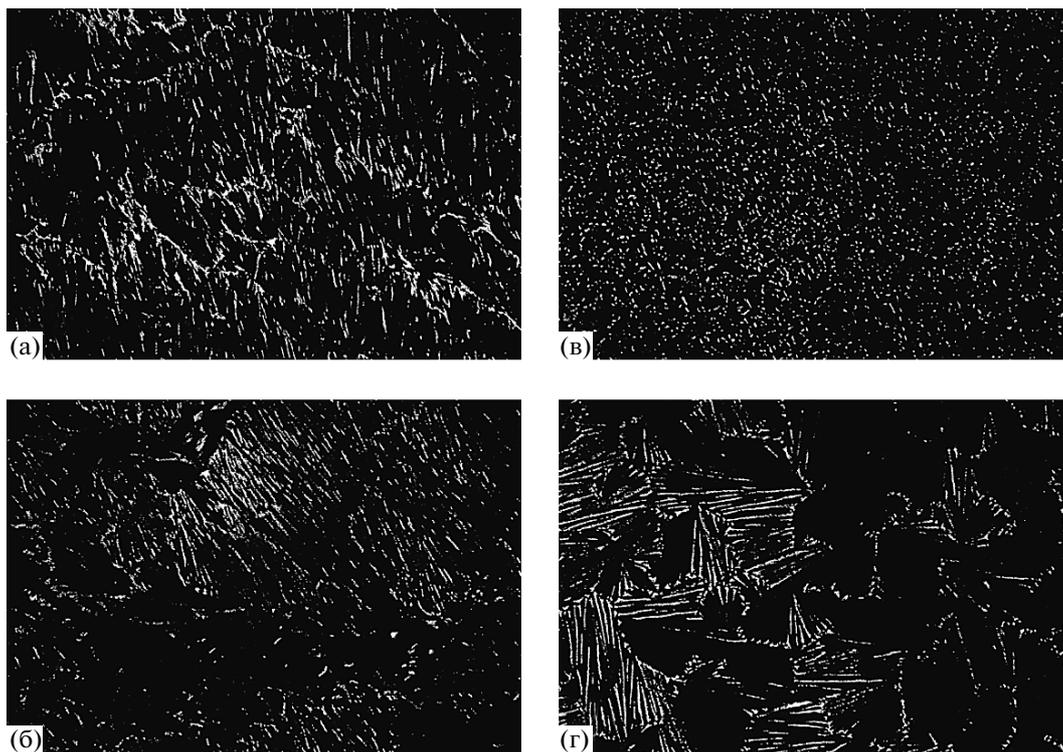


Рис. 25. Структуры полимерной сетки ЖК-гелей на основе бисакрилата I (6.3 мас. %) и смектика W82 + W7, наблюдаемые методом оптической микроскопии ($\times 200$). Температура полимеризации 27 (а), 55 (б), 70 (в) и 45°C (г).

вышением температуры время включения уменьшается. Так, в поле с напряженностью 5 В/мкм при 10°C оно равно 450 мс, а при 40°C – уже 100 мс.

ЖК-гели со смектиками

Морфология. Исследованию морфологии полимерных гелей, полученных в среде ЖК-смектиков, посвящено совсем немного работ [15, 39, 48]. В одной из них [15] изучена морфология ЖК-гелей, синтезированных в среде смеси жидкого кристалла W82 + W7, взятых в равных соотношениях (продукты “Displaytech Longmont”). Смесь этих жидких кристаллов обладает смектической A (48–58°C) и сегнетоэлектрической C* (13–48°C) мезофазами. Для фотополимеризации были использованы три бисакрилата: I, II и бисакрилат 1,6-гександиола



Полимеризацию бисакрилатов II и VII в среде жидкого кристалла проводили в основном при концентрации 2.0 мас. %, а полимеризацию бисакрилата I – при 6.0 и 6.3 мас. %. Интенсивность УФ-излучения была постоянной 2 мВт/см². Подбор таких концентраций бифункциональных мономеров в среде жидких кристаллов обеспечивал примерно равную мольную долю связей C=C в

этих мономерах, что облегчало сравнение характеристик ЖК-гелей.

На рис. 25 приведены оптические микрофотографии сеток, полученных фотополимеризацией бисакрилата I в мезофазах и изотропной фазе смеси жидких кристаллов. Видно, что при 27°C в смектической C*-фазе (рис. 25а) фибрилл сетки мало, но они в основном упорядочены; при температуре 45°C (рис. 25б), когда начинается переход жидких кристаллов из смектика C* в смектическую A-фазу, образуются пучки фибрилл, но они неупорядочены. В смектической A-фазе (рис. 25в) при 55°C видны гомеотропные домены, рост которых, по-видимому, контролируется сеткой. При 70°C, т.е. в изотропной фазе, структура сетки полностью неупорядочена (рис. 25г). Полимерные сетки, полученные из бисакрилата II, обладают аналогичной структурой.

Морфология сетки на основе бисакрилата VII отличается от морфологии сеток на основе I и II. Так, сетки из бисакрилата II, полученные при низкой температуре в мезофазе C*, содержат небольшое количество мелких фибрилл, которые в своей массе хорошо ориентированы. При повышении температуры, т.е. в смектической A-мезофазе, образуются длинные фибриллы, но они лишь локально ориентированы. В изотропной фазе образуется очень большое количество крупных неупорядоченных пучков фибрилл.

Разная морфология сеток обусловлена тем, что вследствие лучшей растворимости бисакрилата VII в жидком кристалле его макрорадикалы локализуются между смектическими слоями жидкого кристалла, а макрорадикалы бисакрилатов II и I локализуются в самих смектических слоях жидкого кристалла и, следовательно, в большей степени подвержены влиянию смектика.

Изучение морфологии ЖК-гелей, полученных фотополимеризацией бисакрилата UCL-001 в среде сегнетоэлектрического смектика CS-1030, показало [39, 48], что сетки имеют фибриллярную структуру, хорошо ориентированную в направлении микрорельефа ячейки, смектические слои жидкого кристалла ориентированы перпендикулярно фибриллам сетки. Однако угол наклона молекул смектика C^* в сетке отличается от его угла наклона без сетки (26°). С ростом концентрации бисакрилата он уменьшается и при концентрации, равной 20 мас. %, составляет 22° . Кроме того, в процессе фотополимеризации происходит деформация и самих смектических слоев жидкого кристалла [48].

Оптические свойства. Электрооптические свойства ЖК-гелей с сегнетоэлектрическими смектиками изучены довольно подробно [49–52]. Первая особенность таких ЖК-гелей — бистабильная переориентация, которая приводит к гистерезисной зависимости пропускания света от электрического напряжения. Подобная зависимость наблюдается в образцах с планарной ориентацией в скрещенных поляризаторах. Типичная зависимость пропускания от напряжения представлена на рис. 26. Видно, что контрастное отношение для чистого сегнетоэлектрика CS-1026 (продукт “Chisso Corporation”) ниже, чем для ЖК-геля, полученного из бисакрилата 1,4-(фенилен)-бис-[4(6-акрилоилоксигексилокси)бензоата] в среде CS-1026 [51]. При этом с повышением концентрации бисакрилата максимальное пропускание уменьшается и растет напряжение поля, при котором достигается пропускание. Уменьшение максимального пропускания света может быть связано с изменением эффективного ДЛП или угла наклона молекул жидкого кристалла в ЖК-геле. На рис. 26 приведены и временные характеристики эффекта переориентации.

Вторая особенность таких ЖК-гелей состоит в том, что образцы с планарной ориентацией можно получать в ячейках любой разумной толщины, тогда как чистые сегнетоэлектрики стабильную планарную ориентацию сохраняют только в ячейках тоньше 2 мкм. Кроме того, образцы ЖК-гелей сохраняют планарную ориентацию при нагревании до изотропной фазы и последующем охлаждении.

Особый интерес представляют электрооптические свойства компенсированных ЖК-гелей на

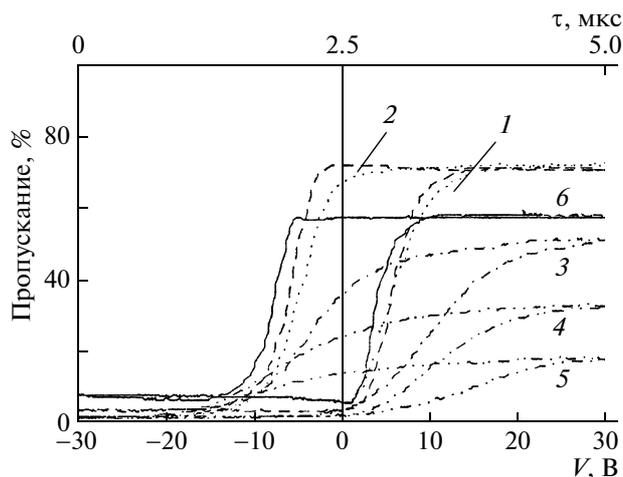


Рис. 26. Кривые гистерезиса пропускания образцов ЖК-гелей на основе бисакрилата 1,4-(фенилен)-бис-[4(6-акрилоилоксигексилокси)бензоата] и сегнетоэлектрического смектика CS1026 (1–5), а также чистого смектика (6). Концентрация бисакрилата 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 мас. % (5).

основе бисакрилатов, которые имеют хиральную нематическую фазу. В композиции с сегнетиком их спираль компенсирует спираль сегнетоэлектрика, что дает возможность получать однородно ориентированные гомогенные образцы. Для этой цели использовали смесь 1 мас. % хирального бисакрилата и 20 мас. % нехирального бисакрилата, образующих полимерную сетку при их фотосополимеризации в среде сегнетоэлектрика CS-2004 [50]. Было показано, что ДЛП образца ЖК-геля уменьшается с повышением напряжения, а угол погасания (половина угла, на который нужно повернуть образец для его затемнения в скрещенных поляризаторах) растет. Здесь важно отметить, что максимальный угол погасания 22° составляет половину от угла 44° , измеренного для чистого сегнетоэлектрика. Это можно объяснить влиянием полимерной сетки. Она мешает молекулам сегнетоэлектрика ориентироваться. Кроме того, можно предположить, что молекулы сегнетоэлектрика объединены в домены, в некоторых из них молекулы поворачиваются на угол 44° , а в других — не поворачиваются вовсе.

При использовании подобных ЖК-гелей можно получить хороший контраст между максимальным затемнением и максимальным пропусканием образца. Кроме того, при напряжении 40 В ДЛП для такого образца составляет всего 0.05, тогда как для чистого сегнетоэлектрика оно равно 0.15. По этой причине образец чистого сегнетоэлектрика будет цветным, а образец ЖК-геля — неокрашенным, что открывает большие перспективы для практического применения.

В заключение настоящего раздела остановимся на ЖК-гелях с антисегнетоэлектриками [53].

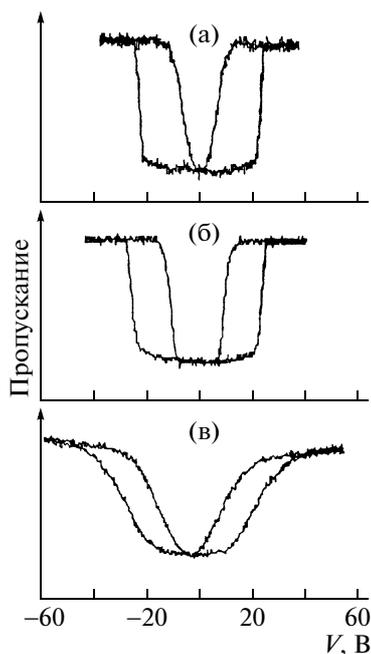


Рис. 27. Гистерезисные кривые пропускания для смектика CS 4000 (а) и образцов ЖК-гелей на основе бисакрилата I и смектика CS 4000 с содержанием бисакрилата 1.7 (б) и 8.3 мас. % (в).

Напомним, что антисегнетоэлектрики — это слоистые смектики, в которых молекулы смектика в двух соседних слоях наклонены на одинаковый угол по отношению к плоскости слоя смектика, но в противоположных направлениях. При приложении электрического поля такая структура переориентируется в сегнетоэлектрическую, т.е. молекулы смектика в соседних слоях приобретают одинаковый наклон, зависящий от знака поля.

ЖК-гель был получен по стандартной технологии с использованием бисакрилата I и коммерческой смеси сегнетоэлектрика CS-4000, которая образует антисегнетоэлектрическую фазу в интервале 10–82°C.

Электрооптическое поведение антисегнетоэлектрического ЖК-геля определяется его структурой (рис. 27). В отсутствие электрического поля антисегнетоэлектрическая структура в скрещенных поляризаторах обладает небольшим пропусканием света. При приложении к нему электрического напряжения образуется сегнетоэлектрическая структура, проявляющая гистерезисную зависимость пропускания от напряжения.

Влияние полимерной сетки сказывается на оптических свойствах таких ЖК-гелей следующим образом. С повышением концентрации бифункционального мономера растет критическое напряжение. Разность между критическими напряжениями при увеличении и уменьшении напряжения сокращается, наклон кривой пропускания становится меньше и контраст становит-

ся слабее. В случае антисегнетоэлектрика без сетки контраст равен 6 : 1, а в ЖК-геле на основе 8.2 мас. % фторированного аналога VI он уменьшается до 3 : 1. Однако пропускание в максимуме практически не зависит от концентрации бисметакрилата VI.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый класс ЖК-композитов — жидкие кристаллы, стабилизированные полимерными сетками, представляет большой научный интерес. Как было показано выше, они обладают практически всеми физико-химическими свойствами жидких кристаллов с небольшими количественными поправками на влияние полимерной сетки. Более того, некоторые свойства, например динамические характеристики и рассеяние света под действием электрического поля, выражены в этих материалах более ярко, чем в жидких кристаллах без сеток.

Интересна и морфология полимерных сеток в среде жидких кристаллов. Она зависит от условий полимеризации, типа жидкого кристалла и тем самым испытывает существенное влияние ЖК-среды. Полимерные сетки приобретают ориентационный порядок и даже спиральное закручивание в среде холестериков. Однако сами сетки весьма неоднородны. В зависимости от степени совместимости мономеров и полимера с жидким кристаллом процесс фотополимеризации может протекать в слабо вязкой или гелеобразной среде или в геле с осадком. В результате образуются сетки, состоящие либо из тонких фибрилл, либо из толстых пучков фибрилл, либо из грубых глобулярных структур. Это приводит к неоднородному распределению молекул жидкого кристалла в ячейках сетки, что в конечном итоге влияет на оптические свойства ЖК-геля.

В связи со сказанным одной из важных нерешенных задач физической химии ЖК-гелей является более детальное исследование особенностей структуры жидких кристаллов в полимерных сетках разной морфологии, изучение взаимодействия молекул жидких кристаллов с полимерными фибриллами и выяснение влияния указанных факторов на оптические свойства.

Несмотря на ряд нерешенных проблем, ЖК-гели уже находят разнообразное применение в устройствах управления оптическим излучением. Речь, естественно, не идет о промышленном производстве изделий на основе ЖК-гелей, а всего лишь о попытках, часто весьма удачных, использования их в оптических устройствах. Здесь прежде всего надо отметить применение ЖК-гелей для модуляции и регулирования интенсивности света [44, 54–61]. Как было показано выше, пропусканием и рассеянием света в ЖК-гелях с нематиками, холестериками и смектиками легко управлять

с помощью небольших электрических напряжений. С учетом этих свойств были сделаны попытки создать призмы и управляемые голографические решетки из ЖК-гелей [62–64]. И, наконец, ЖК-гели уже реально применяются для построения оптических линз, фокусным расстоянием которых можно управлять с помощью электрического напряжения [65–71]. Оказалось, что можно получать образцы ЖК-гелей с нематиками с определенным профилем ориентации молекул, например, в виде линзы. Под действием электрического напряжения молекулы нематика будут изменять ориентацию, что приведет к изменению показателя преломления образца и, следовательно, к изменению фокусного расстояния линзы. С помощью ЖК-гелей удалось даже построить на одном образце систему линз с переменными фокусными расстояниями.

Все сказанное открывает широкие перспективы использования таких материалов во многих областях оптической техники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жаркова Г.М., Сонин А.С.* Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994.
2. *Drzaic P.S.* Liquid Crystal Dispersions. Singapore: World Scientific, 1995.
3. Liquid Crystals in Complex Geometries / Ed. by Grawford G., Zumer S. London: Taylor and Francis Publ., 1996.
4. *Broer D.J., Mol G.N., Challa C.* // Makromol. Chem. 1989. В. 190. С. 19.
5. *Broer D.J., Finkelmann H., Kondo K.* // Makromol. Chem. 1988. В. 189. С. 185.
6. *Broer D.J., Mol G.N.* // Makromol. Chem. 1991. В. 192. С. 59.
7. *Hikmet R.A.M.* // Liq. Cryst. 1991. V. 9. № 3. P. 405.
8. *Hikmet R.A.M., Zwerver B.H.* // Liq. Cryst. 1992. V. 12. № 2. P. 319.
9. *Hikmet R.A.M., Howard R.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 48. P. 2752.
10. *Hikmet R.A.M., Boots H.M.J.* // Phys. Rev. E. 1994. V. 51. P. 5824.
11. *Jakly A., Kim D.R., Chien L.-C., Saupe A.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. № 7. P. 3161.
12. *Jakly A., Bata L., Fodor-Csorba K., Rosta L., Noirez L.* // Liq. Cryst. 1994. V. 17. № 2. P. 227.
13. *Jakly A., Rosta L., Noirez L.* // Liq. Cryst. 1995. V. 18. № 4. P. 601.
14. *Guymon C.A., Bowman C.N.* // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1594.
15. *Guymon C.A., Dougan L.A., Martens P.J., Clark N.A., Walba D.M., Bowman C.N.* // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2378.
16. *Guymon C.A., Hoggen E.N., Clark N.A., Rieker T.P., Walba D.M., Bowman C.N.* // Science. 1997. V. 275. P. 57.
17. *Fung Y.K., Yang D.-K., Sun Y., Chien L.-C., Zumer S., Doane J.W.* // Liq. Cryst. 1995. V. 19. № 6. P. 797.
18. *Fung Y.K., Borstnic A., Zumer S., Yang D.-K., Doane J.W.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 2. P. 1637.
19. *Held G.A., Kosbar L.L., Dierking J., Lowe A.C., Grinstein G., Lee V., Miller R.D.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 3443.
20. *Dierking J., Kosbar L.L., Afzali-Ardakani A., Lowe A.C., Held G.A.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 3007.
21. *Dierking J., Kosbar L.L., Lowe A.C., Held A.* // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 3. P. 387.
22. *Dierking J., Kosbar L.L., Lowe A.C., Held A.* // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 3. P. 397.
23. *Dierking J.* // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 3. P. 167.
24. *Fuh A.Y.-G., Tsai M.-S., Huang C.-Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. № 7. P. 3960.
25. *Ma R.-Q., Yang D.-K.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 2. P. 1567.
26. *Rajaram C.V., Hudson S.D., Chien L.-C.* // Chem. Mater. 1995. V. 7. № 12. P. 2300.
27. *Rajaram C.V., Hudson S.D., Chien L.-C.* // Chem. Mater. 1996. V. 8. № 12. P. 2451.
28. *Rajaram C.V., Hudson S.D., Chien L.-C.* // Polymer. 1998. V. 39. № 22. P. 5315.
29. *Kraig R.E., Taylor P.L.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 4. P. 4594.
30. *Ren H., Wu S.-T.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 8. P. 1432.
31. *Du F., Wu S.-T.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 7. P. 1310.
32. *Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1–2. С. 15.
33. *Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Комарова Л.И., Казначеев А.В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 3. С. 80.
34. *Сонин А.С., Чурочкина Н.А., Казначеев А.В.* // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 2. С. 342.
35. *Казначеев А.В., Смирнова И.В., Сонин А.С.* // Журн. эксперим. и теорет. физики (в печати).
36. *Jain S.C., Kitzerow H.S.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. № 22. P. 2946.
37. *Fan Y.-H., Ren H., Wu S.-T.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 18. P. 2945.
38. *Hikmet R.A.M.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. № 9. P. 4406.
39. *Mitov M., Boudet A., Sopena P., Sixou P.* // Liq. Cryst. 1997. V. 23. № 23. P. 903.
40. *Hikmet R.A.M., Zwerver B.H.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991. V. 200. P. 197.
41. *Hikmet R.A.M., Zwerver B.H.* // Liq. Cryst. 1993. V. 13. № 4. P. 561.
42. *Guo J., Sun J., Li K., Cao H., Yang H.* // Liq. Cryst. 2008. V. 35. № 1. P. 87.
43. *Kim D.K., Kim B.K.* // Liq. Cryst. 2006. V. 33. № 4. P. 469.
44. *Yang D.-K., Chien L.-C., Doane J.W.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. № 25. P. 3102.

45. Ren H., Wu S.-T. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 2. P. 797.
46. Rudquist P., Komitov L., Lagerwall S.T. // Liq. Cryst. 1998. V. 24. № 3. P. 329.
47. Beckel E.R., Natarajan L.V., Tondiglia V.P., Sutherland R.L., Bunning T.J. // Liq. Cryst. 2007. V. 34. № 10. P. 1151.
48. Fujikake H., Toyooka T., Murashige T., Sato H., Iino Y., Kawakaita M., Kikuchi H. // Liq. Cryst. 2002. V. 29. № 7. P. 881.
49. Hikmet R.A.M., Boots H.M.J., Michielsen M. // Liq. Cryst. 1995. V. 19. № 1. P. 65.
50. Hikmet R.A.M., Michielsen M. // Adv. Mater. 1995. V. 7. № 3. P. 300.
51. Hikmet R.A.M., Boots H.M.J., Michielsen M. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 10. P. 8098.
52. Guymon C.A., Hoggan E.N., Walba D.M., Clark N.A., Bowman C.N. // Liq. Cryst. 1995. V. 19. № 6. P. 719.
53. Strauss J., Kitzerow H.S. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 6. P. 725.
54. Yang D.-K., West J.L., Chien L.-C., Doane J.W. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 2. P. 1331.
55. Hasebe H., Takatatsu H., Iimura Y., Kobayashi S. // J. Appl. Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 6245.
56. Ren H., Wu S.-T. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 8. C. 1432.
57. Fan Y.-H., Lin Y.-H., Ren H., Gauza S., Wu S.-T. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. № 8. C. 1233.
58. Ren H., Lin Y.-H., Fan Y.-H., Wu S.-T. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 7. P. 3609.
59. Fan Y.-H., Ren H., Liang X., Lin Y.-H., Wu S.-T. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 13. C. 2451.
60. Lu Y.-G., Du F., Lin Y.-H., Wu S.-T. // Opt. Express. 2004. V. 12. № 7. P. 1221.
61. Wu Y.-H., Lin Y.-H., Lu Y.-Q., Ren H., Fan Y.-H., Wu J. R., Wu S.-T. // Opt. Express. 2004. V. 12. № 25. P. 6377.
62. Theich U., Zilker S.J., Pfeuffer T., Strohrriegl P. // Adv. Mater. 2000. V. 12. № 22. P. 1698.
63. Ren H., Fan Y.-H., Wu S.-T. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 19. C. 3168.
64. Lin P.-T., Liang X., Ren H., Wu S.-T. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 7. C. 1131.
65. Ren H., Wu S.-T. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. № 1. C. 22.
66. Fan Y.-H., Ren H., Wu S.-T. // Opt. Express. 2003. V. 11. № 11. P. 3080.
67. Ren H., Fan Y.-H., Gauza S., Wu S.-T. // Opt. Commun. 2004. № 230. P. 267.
68. Ren H., Fan Y.-H., Wu S.-T. // J. Phys. D. 2004. V. 37. P. 400.
69. Ren H., Fan Y.-H., Wu S.-T. // Opt. Lett. 2004. V. 29. № 14. P. 1608.
70. Presnyakov V.V., Galstian T.V. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. № 1. P. 97.
71. Невская Г.У., Томилин М.Г. // Оптич. журн. 2008. Т. 75. С. 35.

УДК 541(64+183)

КОНТРОЛИРУЕМАЯ АДСОРБЦИЯ–ДЕСОРБЦИЯ КАТИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ АНИОННЫХ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ¹

© 2010 г. А. А. Рахнянская*, И. Д. Пибалк*, В. Н. Орлов**,
И. А. Грицкова***, Н. И. Прокопов***, А. А. Ярославов*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

*Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы*

**НИИ физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского
119991 Москва, Ленинские горы

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

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

Принята в печать 05.10.2009 г.

Исследовано комплексообразование анионных латексных частиц с двумя сериями катионных сополимеров. Сополимеры первой серии содержали катионные и электронейтральные (цвиттер-ионные) гидрофильные звенья. Электростатическая адсорбция этих сополимеров на поверхности латексных частиц сопровождалась формированием множественных солевых связей между катионными звеньями сополимера и анионными группами поверхности. Зависимость предельной адсорбции от мольной доли катионных групп в сополимере α имела колоколообразный вид с максимумом при $\alpha = 0.05–0.10$ и длинным горизонтальным участком в области $\alpha > 0.24$. В соответствии с теорией адсорбции полиамфолитов такая форма адсорбционной кривой является результатом компромисса между притяжением полимерных цепей к поверхности, индуцированным их поляризацией в электрическом поле частицы, и отталкиванием одноименно заряженных звеньев макромолекулы. Устойчивость комплексов с сополимерами первой серии в водно-солевых средах возрастала с увеличением α . Сополимеры второй серии содержали катионные и гидрофобные звенья. В этом случае увеличение α приводило к уменьшению количества адсорбированного сополимера во всем исследованном интервале α (0.24–1). Комплексы были стабилизированы не только электростатическими, но и гидрофобными взаимодействиями. Уменьшение α понижало роль электростатики в стабилизации комплекса, однако данный эффект компенсировался возрастанием числа гидрофобных контактов, что позволяло комплексам сохранять устойчивость в концентрированных водно-солевых растворах. Полученные результаты свидетельствуют о том, что стабильность межфазных слоев с участием катионных сополимеров можно изменять в широких пределах, варьируя соотношение ионогенного и электронейтрального (гидрофильного или гидрофобного) сомономеров в макромолекуле.

Взаимодействие полиэлектролитов с противоположно заряженными коллоидными частицами исследуется не один десяток лет. Показано, в частности, что адсорбция линейных поликатионов на поверхности анионных полимерных микросфер (латексных частиц) представляет собой кооперативный процесс, который характеризуется высокой константой образования комплекса поликатион–латекс [1] и большой глубиной завершения реакции образования ионных связей между звеньями поликатиона и поверхностными

группами латексной частицы [2]. Адсорбция поликатиона приводит к перезарядке поверхности частицы [3]. На вновь сформированной катионной поверхности может быть адсорбирован полианион, что снова приводит к изменению знака поверхностного заряда частицы – на этот раз с положительного на отрицательный. Описанная процедура (чередующаяся адсорбция катионного и анионного полимера) может быть повторена многократно, в результате чего на поверхности частицы формируется полимерное покрытие контролируемой толщины, сохраняющее стабильность в широком интервале концентрации соли и рН раствора [4–7]. Такие мультислойные покрытия со встроенными в них функциональными элементами (наночастицами, ферментами, красителями и т.д.) могут найти применение в

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00744а).

E-mail: yaroslav@genebee.msu.ru (Ярославов Александр Анатольевич).

микроэлектронике, оптике, биотехнологии, биоаналитике [8–11].

Между тем существует целый ряд задач, для решения которых необходимы полимерные покрытия (моно- и мультислойные), обратимо десорбирующиеся с поверхности при изменении внешних условий, например концентрации соли или температуры. Такие покрытия представляют интерес в качестве матриц для иммобилизации и последующего контролируемого высвобождения биологически активных веществ.

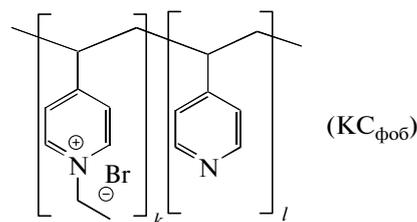
Высокая стабильность электростатических комплексов полиэлектролит–поверхность достигается благодаря множественным солевым связям, в образовании которых участвуют ионногенные группы обоих компонентов [12, 13]. Уменьшая количество заряженных групп в макромолекуле, можно в широких пределах влиять на устойчивость ее комплекса с противоположно заряженным линейным макроионом [14, 15].

В настоящей работе описываются строение и свойства комплексов, полученных взаимодействием поликатионов с различной линейной плотностью заряда и анионных латексных частиц. С этой целью были синтезированы две серии катионных сополимеров (КС). В первой серии уменьшение линейной плотности заряда достигалось “разбавлением” катионных звеньев гидрофобными, во второй – заменой части катионных звеньев электронейтральными гидрофильными звеньями. Основное внимание уделено стабильности комплексов латекс–поликатион в водно-солевых средах.

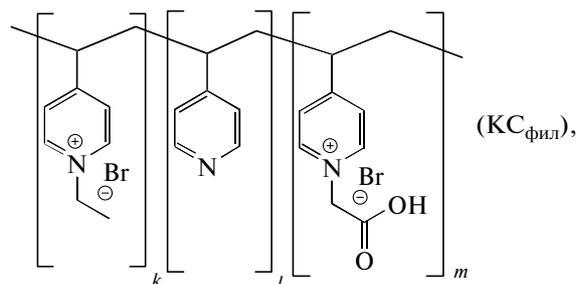
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионные сополимеры с гидрофобными звеньями в основной цепи КС_{фоб} получали за счет неполной кватернизации поли-4-винилпиридина (ПВП) бромистым этилом, катионные сополимеры с цвиттер-ионными гидрофильными звеньями КС_{фил} – путем последующей кватернизации гидрофобных поликатионов бромуксусной кислотой [16]. ПВП имел степень полимеризации 600 (“Aldrich”, США). Для кватернизации использовали 10%-ный раствор ПВП в метаноле, бромистый этил и бромуксусную кислоту для реакции брали с 10–15%-ным избытком по отношению к желательной степени модификации пиридиновых звеньев. Полученные полимеры осаждали из реакционной смеси в сухой диэтиловый эфир, осадок промывали эфиром и сушили в вакууме. Степень алкилирования определяли методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье-спектрометра Jhermo Nicolett IR 200 (“Jhermo Electron”, США) по соотношению интенсивно-

стей поглощения при 1600 и 1640 см⁻¹ [17]. Составы сополимеров



$$\alpha = k/(k + l) \quad \beta = l/(k + l)$$



$$\alpha = k/(k + l + m) \quad \beta = l/(k + l + m) \quad \gamma = m/(k + l + m)$$

где α , β и γ – доля катионных, гидрофобных и цвиттер-ионных звеньев соответственно, приведены в таблице. Если не оговорено особо, концентрации сополимеров даны в молях всех звеньев (катионных и немодифицированных для КС_{фоб} и катионных, немодифицированных и цвиттер-ионных для КС_{фил}) в литре раствора.

Латексные частицы с анионными (карбок- сильными и сульфатными) поверхностными группами получали эмульсионной полимеризацией 100 мас. ч. стирола и 1 мас. ч. стиролсульфоната натрия в 2400 мас. ч. воды в присутствии инициатора полимеризации ДАК с добавлением на последней стадии процесса смеси, состоящей из 20 мас. ч. стирола и 1 мас. ч. метакриловой кислоты [2]. Латекс очищали от непрореагировавших мономеров диализом против дистиллированной воды до исчезновения в воде следов мономеров, о чем судили по отсутствию поглощения в области 200–350 нм. Концентрация латекса была определена гравиметрически и составила 10 мас. %.

Размер латексных частиц оценивали с помощью электронной микроскопии и квазиупругого рассеяния лазерного света. Микрофотографии латексных частиц получены на просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA (“Carl Zeiss”, Германия). Гидродинамический диаметр и электрофоретическую подвижность (ЭФП) латексных частиц измеряли на приборе Zeta Plus (“Brookhaven”, США).

Количество полимера, не связанного с латексными частицами, определяли следующим образом. Вначале для каждого полимера методом УФ-спектроскопии получали калибровочную зависимость оптической плотности раствора при

$\lambda = 257$ нм от концентрации полимера. Суспензию латексных частиц добавляли к раствору полимера, через 15 мин. Частицы с адсорбированным полимером отделяли центрифугированием и находили концентрацию полимера в надосадочной жидкости, сравнивая оптическую плотность супернатанта с соответствующей калибровочной кривой.

Значения рН растворов определяли с помощью рН-метра “рН-210” (“Hanna”, Дания) с комбинированным измерительным электродом HI 1131В.

Все измерения проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовано формирование комплексов анионного латекса с двумя типами поликатионов, каждый из которых был представлен серией из нескольких образцов. Полимеры первой серии КС_{фоб} содержали пиридиновые кольца, кватернизованные бромистым этилом, в качестве катионных групп и немодифицированные пиридиновые кольца в качестве гидрофобных групп. Известно, что исходный ПВП нерастворим в воде при нейтральных и слабощелочных значениях рН [18]. Его кватернизация бромистым этилом на 24 мол. % и выше обеспечивала растворимость полимера в указанных условиях.

Полимеры второй серии КС_{фил} содержали три сорта групп: катионные, полученные кватернизацией пиридиновых колец бромистым этилом; гидрофобные (немодифицированные пиридиновые кольца); гидрофильные электронейтральные, которые были получены кватернизацией пиридиновых колец бромуксусной кислотой. Модификация части звеньев ПВП бромуксусной кислотой превращала гидрофобные пиридиновые кольца в гидрофильные производные и обеспечивала растворимость полученного сополимера даже при минимальном содержании катионных групп. Что касается немодифицированных пиридиновых звеньев, их доля не превышала 4 мол. % (таблица). Как будет изложено ниже, это количество не оказывало влияния на стабильность комплексов КС_{фил} с анионным латексом.

Электронные микрофотографии использованных в работе латексных частиц представлены на рис. 1. Их средний диаметр 650 ± 50 нм, что совпадает с результатами измерения размера частиц с помощью динамического светорассеяния. Адсорбция поликатионов на латексных частицах была исследована при рН 9.2. В этих условиях доля диссоциированных карбоксильных и сульфогрупп, расположенных на поверхности частиц, максимальна, т.е. приближается к 100% [2]. Связывание поликатионов на латексной поверхности

Состав катионных сополимеров

Сополимер	α	β	γ
КС _{фоб} -24	0.24	0.76	—
КС _{фоб} -33	0.33	0.67	—
КС _{фоб} -40	0.40	0.60	—
КС _{фоб} -45	0.45	0.55	—
КС _{фоб} -51	0.51	0.49	—
КС _{фоб} -61	0.61	0.39	—
КС _{фоб} -67	0.67	0.33	—
КС _{фоб} -90	0.90	0.10	—
КС _{фоб} -98	0.98	0.02	—
КС _{фил} -0/97	0	0.03	0.97
КС _{фил} -1/94	0.01	0.05	0.94
КС _{фил} -3/94	0.03	0.03	0.94
КС _{фил} -5/92	0.05	0.03	0.92
КС _{фил} -8/90	0.08	0.02	0.90
КС _{фил} -10/86	0.10	0.04	0.86
КС _{фил} -13/85	0.13	0.02	0.85
КС _{фил} -15/82	0.15	0.03	0.82
КС _{фил} -20/76	0.20	0.04	0.76
КС _{фил} -23/75	0.23	0.02	0.75
КС _{фил} -29/67	0.29	0.04	0.67
КС _{фил} -40/56	0.40	0.04	0.56
КС _{фил} -44/52	0.44	0.04	0.52
КС _{фил} -47/50	0.47	0.03	0.50
КС _{фил} -58/40	0.58	0.02	0.40
КС _{фил} -63/34	0.63	0.03	0.34
КС _{фил} -67/29	0.67	0.04	0.29
КС _{фил} -76/21	0.76	0.03	0.21
КС _{фил} -88/10	0.88	0.02	0.10
КС _{фил} -98/0	0.98	0.02	—

Примечание. КС_{фил}-98/0 и КС_{фоб}-98 — один и тот же сополимер.

контролировали спектрофотометрически, измеряя концентрацию поликатионов в супернатантах после отделения частиц с адсорбированным поликатионом.

Исследования начали с анализа поведения системы латекс + КС_{фоб}. Всего было взято девять полимеров (таблица). На рис. 2 в качестве примера представлены результаты для четырех полимеров в координатах концентрация свободного полимера [КС]_{своб} — общая концентрация полимера в суспензии [КС]. Каждому полимеру на этом рисунке соответствует область концентраций, в пределах которой он полностью связывался с латексными частицами. Предельное насыщение ла-

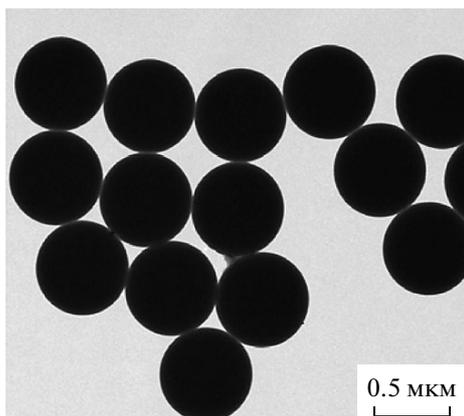


Рис. 1. Электронные микрофотографии латексных частиц.

тексной поверхности достигалось при некотором значении $[KC]_{\text{макс}}$.

На рис. 3 (кривая 1) изображена зависимость $[KC]_{\text{фоб}}$ от мольной доли катионных групп в сополимере α . Видно, что увеличение доли катионных групп в $KC_{\text{фоб}}$ приводит к уменьшению количества адсорбированного полимера. Кривая 2 получена из кривой 1 путем пересчета общей концентрации звеньев адсорбированного поликатиона $[KC]_{\text{фоб}}$ на концентрацию его катионных групп: $[KC^+]_{\text{фоб}} = [KC]_{\text{фоб}}\alpha$. Зависимость $[KC^+]_{\text{фоб}}-\alpha$ свидетельствует о том, что количество катионных групп в предельно насыщенных адсорбционных слоях линейно возрастает с увеличением содержания их в гидрофобном поликатионе. Повышение α от 0.24 до 1.0 практически удваивает количество катионных групп, которое мог принести на поверхность латексных частиц адсорбированной поликатион.

Увеличение количества катионных групп в адсорбционном слое, очевидно, должно было приводить к повышению предельного положительного заряда поверхности по мере роста α . Результаты измерения ЭФП латексных частиц с максимальным количеством адсорбированных поликатионов разного состава приведены на рис. 4. Видно, что возрастание α действительно сопровождается прогрессивным смещением ЭФП комплексов латекс-поликатион в положительную область.

Описанные выше методы использовали для контроля связывания гидрофильных катионных сополимеров серии $KC_{\text{фил}}$ на поверхности анионного латекса. В отличие от гидрофобных сополимеров, которые приобретали растворимость в воде лишь при $\alpha \geq 0.24$, гидрофильные полимеры с катионными и цвиттер-ионными группами были растворимы при любом значении α от 0 до 1. Общее количество гидрофильных полимеров было

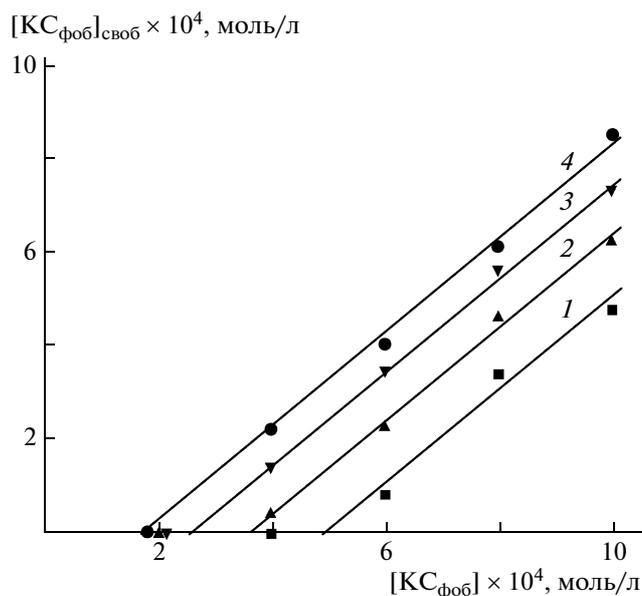


Рис. 2. Зависимость концентрации не связанного с латексом $KC_{\text{фоб}}$ от его общей концентрации в суспензии: 1 – $KC_{\text{фоб}}-24$, 2 – $KC_{\text{фоб}}-39$, 3 – $KC_{\text{фоб}}-61$ и 4 – $KC_{\text{фоб}}-88$. Здесь и на рис. 3–8 концентрация латекса 10 мг/мл; 0.01 моль/л боратный буфер, pH 9.2.

равно 19 (таблица). На рис. 5 показана зависимость $[KC]_{\text{своб}}-[KC]$ для этой серии полимеров. Гидрофильные полимеры (как и гидрофобные) полностью связывались с латексными частицами вплоть до некоторого значения $[KC]_{\text{макс}}$, абсолютная величина которого определялась составом сополимера. Зависимость $[KC]_{\text{фил}}$ от α представлена на рис. 6 (кривая 1). Она имеет колоко-

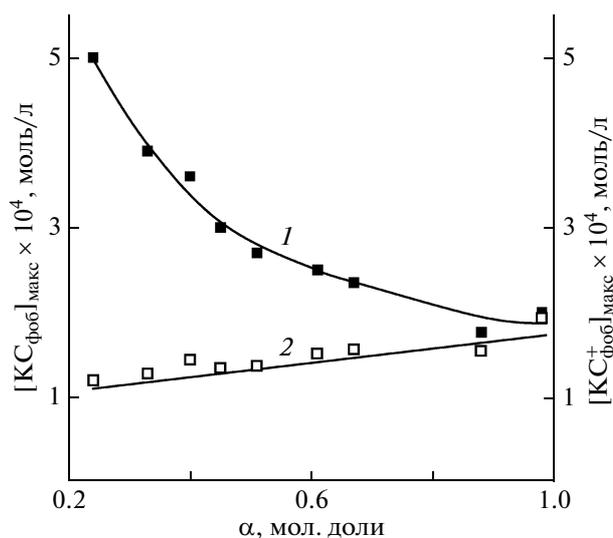


Рис. 3. Концентрация сополимера $KC_{\text{фоб}}$, обеспечивающая максимальное заполнение латексной поверхности (1) и концентрация его катионных групп (2) в зависимости от α .

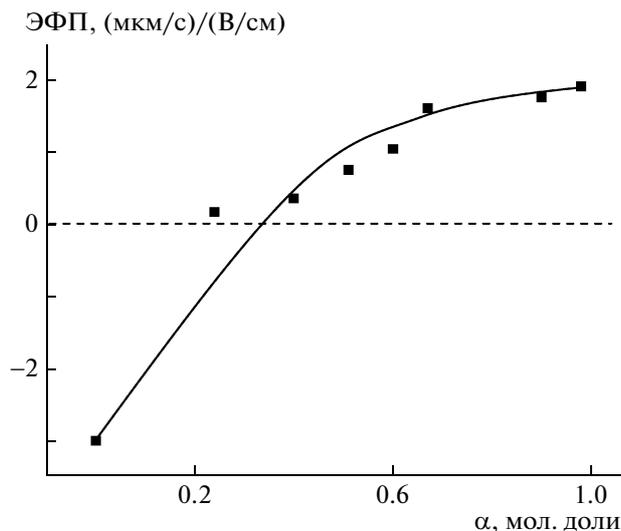


Рис. 4. Зависимость ЭФП латексных частиц, максимально заполненных КС_{фоб}, от α.

лообразный вид с максимумом при $\alpha = 0.05–0.10$ и длинным горизонтальным участком в области $\alpha > 0.24$.

Теория адсорбции полимеров, имеющих в своем составе катионные и анионные группы (полиамфолитов), на заряженных сферических частицах описана в ряде работ [14, 19]. Показано, что эффективность адсорбции определяется балансом между притяжением полимерных цепей к поверхности, индуцированным их поляризацией в электрическом поле частицы, и отталкиванием звеньев макромолекулы. В соответствии с этой моделью наблюдается связывание на анионном латексе полимера, в состав которого входили только цвиттер-ионные группы: $[КС]_{\text{макс}} = 1.2 \times 10^{-4}$ моль/л для $\alpha = 0$. Замена части цвиттер-ионных групп на катионные приводила к изменению баланса сил в пользу притяжения и к возрастанию количества адсорбированных макромолекул (или $[КС]_{\text{макс}}$), которое продолжалось до тех пор, пока значение α не становилось равным 0.08. Дальнейшее увеличение α сопровождалось возрастанием количества солевых связей, которые формировала на поверхности частиц каждая адсорбированная макромолекула, и, следовательно, уменьшением числа связанных с латексом “балластных” цвиттер-ионных групп. Величина $[КС]_{\text{макс}}$ начинала уменьшаться, достигала предела при $\alpha = 0.24$ и в дальнейшем не менялась вплоть до $\alpha = 0.97$.

Полученная колоколообразная зависимость $[КС]_{\text{макс}}-\alpha$ была перестроена в координатах $[КС^+]_{\text{макс}}-\alpha$. После пересчета экспериментальных данных с учетом доли катионных групп в со-

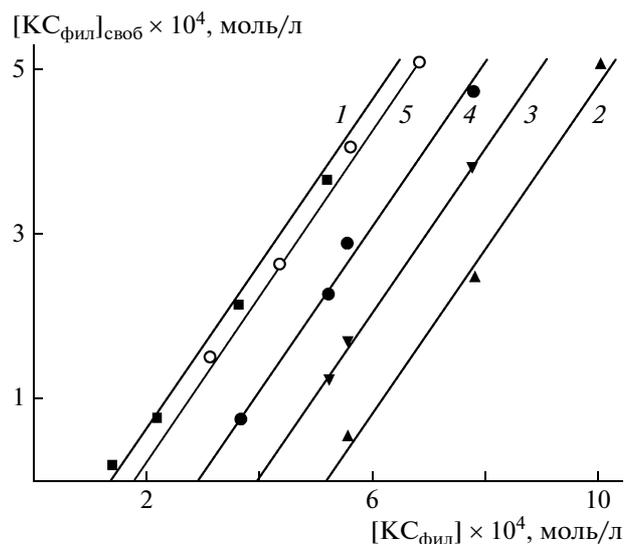


Рис. 5. Зависимость концентрации не связанного с латексом КС_{фил} от его общей концентрации в суспензии: 1 – КС_{фил}-0/97, 2 – КС_{фил}-8/90, 3 – КС_{фил}-15/82, 4 – КС_{фил}-20/76 и 5 – КС_{фил}-40/56.

полимере она удовлетворительно описывалась прямой, исходящей из начала координат (рис. 6, кривая 2). Иными словами, количество катионных групп в предельно насыщенных адсорбционных слоях, сформированных гидрофильными поликатионами, линейно возрастало по мере увеличения их доли в сополимере. Систематические отклонения от линейности наблюдались лишь в области $\alpha = 0.05–0.2$. На этом участке экспериментально определенные величины $[КС^+]_{\text{макс}}$ превышали те, которые предсказывались линейной аппроксимацией. Максимальное 2.5-кратное превышение продемонстрировал поликатион с $\alpha = 0.08$.

Зависимость ЭФП предельно заполненных латексных частиц от состава КС_{фил} представлена на рис. 7. Основная тенденция данной зависимости – нейтрализация и последующая перезарядка латексной поверхности по мере увеличения количества катионных групп, привнесенных адсорбированными сополимерами. Однако на этом фоне выделяется область значений α ($0.05 < \alpha < 0.24$), в пределах которой ЭФП частиц сначала резко уменьшается по абсолютной величине (принимает значения близкие к нулевым), а затем возвращается в отрицательную область. Интересно, что аномально резкое изменение ЭФП и описанный ранее колокол на зависимости $[КС]_{\text{макс}}-\alpha$ (рис. 6, кривая 1) приходятся на один и тот же интервал значений α . Это позволяет говорить о взаимосвязи между “избыточной” адсорбцией гидрофильного сополимера и электронейтральностью полученных частиц в области $0.05 < \alpha < 0.24$.

Известно, что адсорбция гибкоцепных гомополиэлектролитов на противоположно заряжен-

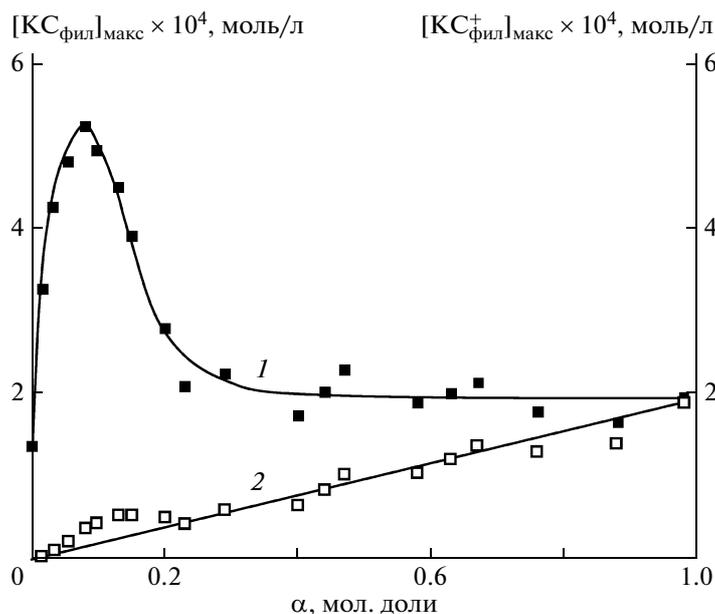


Рис. 6. Концентрация сополимера $КС_{\text{фил}}$, обеспечивающая максимальное заполнение латексной поверхности, (1) и концентрация его катионных групп (2) в зависимости от α .

ной поверхности сопровождается появлением петель и “хвостов”, в которых может быть сосредоточена значительная доля звеньев полимера. Естественно полагать, что движущая сила адсорбции гидрофильных поликатионов на поверхности анионного латекса — образование максимального количества солевых связей с участием катионных групп макромолекул. Для поликатионов с невысокими значениями α это должно приводить к формированию протяженных петель и “хвостов”, состоящих преимущественно из цвиттер-

ионных звеньев; толщина такого межфазного слоя может заметно превышать толщину слоя адсорбированного гомополикатиона [20–22]. Как следствие, на внешней (обращенной к раствору) поверхности частиц формируется заряд близкий нулевому. Помимо этого, появление плотного электронейтрального покрытия на латексной поверхности смещает плоскость скольжения в поверхностном слое частицы вглубь раствора, что также приводит к уменьшению абсолютной величины ЭФП. С повышением α толщина межфазного слоя уменьшается, и ЭФП частиц снова начинает определяться степенью нейтрализации их поверхностного заряда катионными группами адсорбированного полимера: наблюдается возврат к традиционной форме зависимости с плавным изменением ЭФП как функции α .

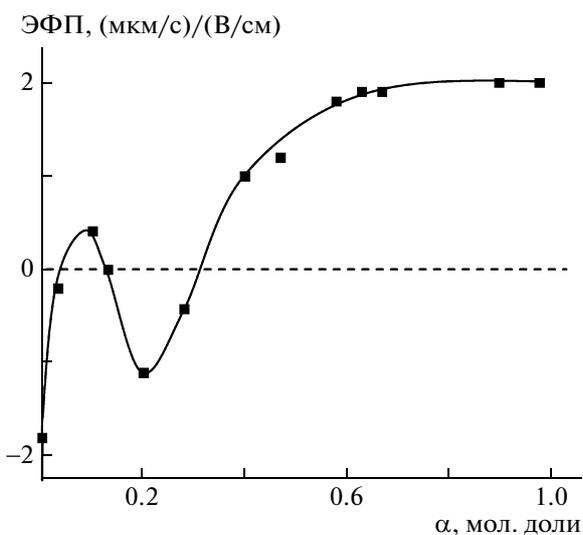


Рис. 7. Зависимость ЭФП латексных частиц, максимально заполненных $КС_{\text{фил}}$, от α .

Стабильность комплексов гидрофобных поликатионов с анионными латексными частицами в водно-солевых средах оценивали следующим образом. К суспензии комплекса поликатион—частица добавляли 2.5 М раствор низкомолекулярной соли NaCl, через 15 мин образцы центрифугировали, и в надосадочной жидкости спектрофотометрически определяли концентрации десорбированных с латексной поверхности поликатионов, которые затем пересчитывали в концентрации связанных с латексом полимеров.

Результаты, представленные на рис. 8 (кривая 1), свидетельствуют о том, что комплексы анионных латексных частиц и гидрофобных поликатионов всех исследованных составов не диссоциировали при $[NaCl] = 2.5$ моль/л. Высокая стабильность электростатических межфазных

комплексов заряженных линейных гомополимеров описана в ряде публикаций и обзоров [3, 12, 23]. Возможные причины такой стабильности до конца неясны и обсуждаются в литературе [4, 24]. Показано, в частности, что уменьшение ММ полиэлектролита и, следовательно, суммарного заряда полимерной цепи сопровождается понижением стабильности образуемых им заряд-зарядовых комплексов [25–27]; то же касается и роли заряда коллоидных частиц в стабилизации электростатических комплексов с их участием [28, 29]. Из этого следует, что коллоидные частицы большого размера с высокой плотностью поверхностного заряда могут образовывать с противоположно заряженными гомополиэлектролитами комплексы, устойчивые в концентрированных водно-солевых растворах [30, 31]. По-видимому, эти условия реализуются в случае системы анионный латекс + полимер с максимальной долей катионных групп. Уменьшение суммарного заряда на полимерной молекуле должно приводить к понижению устойчивости комплекса, т.е. к его диссоциации. Видно, однако, что комплексы анионного латекса и гидрофобных поликатионов с низким содержанием катионных звеньев сохраняются в растворах с $[\text{NaCl}] = 2.5$ моль/л (рис. 8, кривая 1). Высокая стабильность таких комплексов может быть следствием, по крайней мере, двух причин: в указанных сополимерах либо количество катионных групп все еще достаточно велико для того, чтобы обеспечить их эффективную (т.е. с высокой константой связывания) адсорбцию на отрицательно заряженной латексной поверхности, либо в стабилизацию комплексов вносят вклад дополнительные (неэлектростатические) взаимодействия, например гидрофобные контакты неалкилированных звеньев сополимеров. Выбор между этими вариантами нельзя сделать, опираясь только на результаты экспериментов с гидрофобными сополимерами. Для прояснения ситуации потребовалось привлечь данные о поведении комплексов анионного латекса с гидрофильными поликатионами.

В состав этих сополимеров входят катионные и электронейтральные (гидрофильные) звенья. Доля гидрофобных звеньев минимальна (не более 4 мол. %). Оказалось, что способность гидрофильных поликатионов к десорбции с поверхности латекса определяется составом полимера. Так, 100%-ная десорбция поликатиона с $\alpha = 0.2$ наблюдается при концентрации соли равной 0.2 моль/л. Для полной десорбции поликатиона с $\alpha = 0.4$ требуется уже 1.25 М раствор NaCl. Поликатионы с $\alpha = 0.67$ и 0.98 не десорбируются с поверхности вплоть до $[\text{NaCl}] = 2.5$ моль/л. Зависимость доли гидрофильного поликатиона, сохраняющего контакт с поверхностью латекса при $[\text{NaCl}] = 2.5$ моль/л, от α описывается δ -образной кривой (рис. 8, кривая 2). Поликатионы с малой

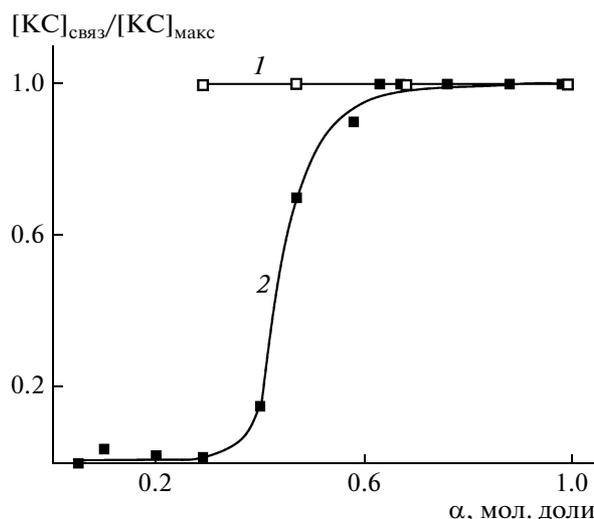


Рис. 8. Зависимость количества сополимера, связанного с поверхностью латексных частиц, от α : 1 – $\text{КС}_{\text{фоб}}$ и 2 – $\text{КС}_{\text{фил}}$. 2.5 М раствор NaCl.

долей катионных групп покидают поверхность латекса при добавлении соли, увеличение доли катионных групп в полимере приводит к резкому росту стабильности его комплекса с латексными частицами. Переход от 100%-ной диссоциации комплекса к его 100%-ной устойчивости происходит в довольно узком интервале значений α 0.5–0.6.

Из данного результата можно сделать два важных вывода. Во-первых, стабильность комплексов гидрофильных поликатионов с анионным латексом критическим образом зависит от содержания катионных групп в сополимере. Кривая 2 на рис. 8 показывает минимальное (характеристическое) значение α , которое обеспечивает стабильность комплекса в 2.5 М растворе NaCl ($\alpha_x = 0.6$), и соответствующее ему количество катионных групп в макромолекуле $N_x = 600 \times \alpha_x = 360$. С учетом статистического характера распределения сомономеров в полимерной цепи [18] этот результат означает, что в сополимере с $\alpha_x = 0.5$ катионные звенья отделены друг от друга в среднем одним гидрофильным цвиттер-ионным звеном.

Второй вывод касается природы сил, обеспечивающих стабилизацию комплексов катионных полимеров с анионными латексными частицами. В случае гидрофильных сополимеров она достигается за счет множественных солевых связей, формируемых катионными звеньями сополимеров с анионными группами латексной поверхности. Уменьшение доли катионных звеньев в сополимере приводит к понижению эффективности комплексообразования и диссоциации комплексов в водно-солевых растворах. В случае гидрофобных сополимеров комплексы стабилизируются не только электростатическими, но и

гидрофобными взаимодействиями, в которых участвуют неалкилированные пиридиновые звенья. Уменьшение доли катионных звеньев в таком сополимере и понижение вклада электростатической составляющей в стабилизацию комплекса компенсируется возрастанием роли гидрофобных взаимодействий. Благодаря такому механизму стабилизации комплексы с участием всех исследованных гидрофобных поликатионов ($\alpha \geq 0.24$) демонстрируют устойчивость (не диссоциируют на исходные компоненты) в концентрированных водно-солевых растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухишвили С.А., Полинский А.С., Ярославов А.А., Чечик О.С., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 1. С. 381.
2. Sukhishvili S.A., Chechik O.S., Yaroslavov A.A. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 178. № 1. P. 42.
3. Sollis F.J., Olvera de la Cruz M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 23. P. 11517.
4. Ruths M., Sukhishvili S.A., Granick S. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 26. P. 6202.
5. Castelnovo M., Joanny J.F. // Langmuir. 2000. V. 16. № 19. P. 7524.
6. Decher G., Hong J.-D. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. B. 46. S. 321.
7. Izumrudov V.A., Sukhishvili S.A. // Langmuir. 2003. V. 19. № 13. P. 5188.
8. Qiu X.P., Leporatti S., Donath E., Mohwald H. // Langmuir. 2001. V. 17. № 17. P. 5375.
9. Caruso F., Yang W.J., Trau D., Renneberg R. // Langmuir. 2000. V. 16. № 23. P. 8932.
10. Харитонова А.В., Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Чекина Н.А., Бычков Е.Р., Скулябин Д.И., Дамбинова С.А. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2005. № 1. С. 94.
11. Haynes C.A., Norde W. // Colloids Surf. B. 1994. V. 2. № 6. P. 517.
12. Schonhoff M. // J. Phys., Condens. Matter. 2003. V. 15. № 49. P. 1781.
13. Caruso F. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 1. P. 11.
14. Dobrynin A.V., Colby R.H., Rubinstein M.J. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2004. V. 42. № 19. P. 3513.
15. Zhulina E.B., Dobrynin A.V., Rubinstein M.J. // Eur. Phys. J. 2001. V. 5. № 1. P. 41.
16. Yaroslavov A.A., Sitnikova T.A., Rakhnyanskaya A.A., Ermakov Y.A., Burova T.V., Grinberg V.Ya., Menger F.M. // Langmuir. 2007. V. 23. № 14. P. 7539.
17. Изумрудов В.А., Касакин В.А., Ермакова Л.Н., Мустафаев М.И., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. 1981. Т. 23. № 6. С. 1365.
18. Fuoss M., Strauss U.P. // J. Polym. Sci. A. 1948. № 3. P. 246.
19. Dobrynin A.V., Zhulina E.B., Rubinstein M.J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 627.
20. Muthukumar M. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 11. P. 4723.
21. Dobrynin A.V., Deshkoski A., Rubinstein M. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 10. P. 3421.
22. Sybachin A.V., Efimova A.A., Litmanovich E.A., Menger F.M., Yaroslavov A.A. // Langmuir. 2007. V. 23. № 20. P. 10034.
23. Dobrynin A.V., Deshkovski A., Rubinstein M. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. № 14. P. 310.
24. Barford W., Ball R. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1987. V. 83. № 8. P. 2515.
25. Dobrynin A.V. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 18. P. 8145.
26. Dobrynin A.V., Rubinstein M.B. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. № 32. P. 8260.
27. Brooks M.C., Badyer R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 10. P. 4384.
28. Luce I.E., Robertson A.A. // J. Polymer Sci. 1961. V. 51. № 155. P. 317.
29. Krauss G., Dugone I. // Ind. Eng. Chem. Res. 1955. V. 47. № 9. P. 1809.
30. Chibowski S.J. // J. Colloid Interface Sci. 1990. V. 143. № 1. P. 174.
31. Matuszewska B., Norde W., Lyklema J. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 84. № 2. P. 403.

УДК 541.64:543.544.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕСТКОЦЕПНОГО ДЕНДРИМЕРА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2010 г. Н. А. Белов*, О. Ю. Санфирова*, З. Б. Шифрина**, Ю. П. Ямпольский*

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

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

Поступила в редакцию 19.06.2009 г.

Принята в печать 23.09.2009 г.

Методом обращенной газовой хроматографии исследован жесткоцепной пиридинсодержащий полифениленовый дендример четвертой генерации. Изучены два ряда сорбатов: *n*-алканы C₇–C₁₁ и алкилбензолы C₆H₆–C₆H₅C₅H₁₁. В интервале 35–150°С измерены удельные удерживаемые объемы и вычислены коэффициенты растворимости указанных сорбатов. Показано, что алифатические сорбаты обнаруживают пониженные коэффициенты растворимости в ароматическом дендримере по сравнению с теми, что наблюдались в полимерах алифатической структуры и изученном ранее карбосилановом дендримере. В то же время алкилбензолы характеризуются повышенными коэффициентами растворимости, причем эффект этот более характерен для начальных членов гомологического ряда. Анализ избыточных парциальных мольных термодинамических функций показывает, что ответственными за термодинамические свойства изученного дендримера являются π-электронные взаимодействия в самом дендримере и с ароматическими сорбатами.

Дендримеры – новый тип высокомолекулярных соединений, отличающийся от линейных высокомолекулярных соединений архитектурой цепей. В ходе многочисленных исследований был выявлен ряд особенностей свойств дендримеров и рассмотрены разнообразные сферы их применения [1–5]. До последнего времени недостаточно внимания было уделено термодинамическим свойствам растворов этих полимеров, в частности термодинамике сорбции дендримерами низкомолекулярных органических соединений. Для решения подобных задач весьма эффективно применение обращенной газовой хроматографии [6]. Недавно с помощью этого метода нами было проведено детальное исследование термодинамики сорбции органических паров различной природы в гибкоцепном карбосилановом дендримере [7]. Метод ОГХ использовался также при изучении других дендримеров [8, 9], однако объектами исследования при этом служили гибкоцепные и к тому же сравнительно низкомолекулярные соединения.

В настоящей работе изучен жесткоцепной пиридинсодержащий полифениленовый дендример, синтез которого описан в работе [10].

E-mail: Belovna@gmail.com (Белов Николай Александрович).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ОГХ

В методе ОГХ измеряются времена удерживания сорбируемого (или изучаемого) t_r и несорбируемого t_a компонентов [6]. Величина t_a , соответствующая фактически почти несорбируемому компоненту (обычно воздуху), необходима, чтобы учесть “мертвый” объем хроматографа. Таким образом, можно найти чистый удерживаемый объем V_N :

$$V_N = (t_r - t_a)F_{\bar{p},T}, \quad (1)$$

где $F_{\bar{p},T}$ – скорость газа-носителя при давлении, усредненном по длине хроматографической колонки, и температуре T . Значения $F_{\bar{p},T}$ определялись следующим образом:

$$F_{\bar{p},T} = F_{p_0,T_a} \times j_3^2 \frac{T}{T_a}, \quad (2)$$

где F_{p_0,T_a} – скорость газа-носителя, измеренная при атмосферном давлении p_0 и комнатной температуре T_a ; j_3^2 – поправка Джеймса-Мартина, равная отношению давления, усредненного по длине хроматографической колонки, к давлению на выходе из колонки.

При приготовлении колонки, используемой в методе ОГХ, крайне важно знать массу (τ) введенной полимерной фазы w_L . С учетом величины w_L

может быть получен удельный удерживаемый объем V_g :

$$V_g = \frac{V_N}{w_L}, \quad (3)$$

т.е. основная экспериментальная величина, от которой зависят все изучаемые термодинамические параметры.

Метод ОГХ может использоваться для определения коэффициента растворимости при бесконечном разбавлении в случае достаточно малой пробы сорбата, вводимой в колонку [11]:

$$S = \frac{1}{p^0} \rho V_g \exp\left(\frac{(2B_{13} - V_1)}{RT} p_0 j_4^3\right) \quad (4)$$

Здесь $p^0 = 1$ атм — стандартное давление, ρ — плотность полимера; смешанный вириальный коэффициент B_{13} ($\text{см}^3/\text{моль}$) и мольный объем сорбата V_1 ($\text{см}^3/\text{моль}$) учитывают неидеальность. Эти величины находятся в соответствии с рекомендациями монографии R. Ried и T. Sherwood [12]. Величина p_0 (Па) — входное давление колонки, а параметр j_4^3 представляет собой поправку, равную отношению давления, усредненного по времени пребывания пробы в хроматографической колонке, к давлению на выходе из колонки.

Еще один термодинамический параметр, который может быть найден с помощью метода

ОГХ — это приведенный коэффициент активности при бесконечном разбавлении [13]:

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln\left(\frac{RT}{V_g M_1 p_1^0}\right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - V_1)}{RT}, \quad (5)$$

где p_1^0 (Па) — давление насыщенных паров сорбата при экспериментальной температуре T ; M_1 (г/моль) — молекулярная масса сорбата. Приведенный коэффициент активности характеризует отклонения от идеальности в бинарной системе полимер–пар (отклонения от закона Рауля для давления паров над раствором) и может использоваться для расчета парциальных мольных термодинамических параметров при бесконечном разбавлении [13]:

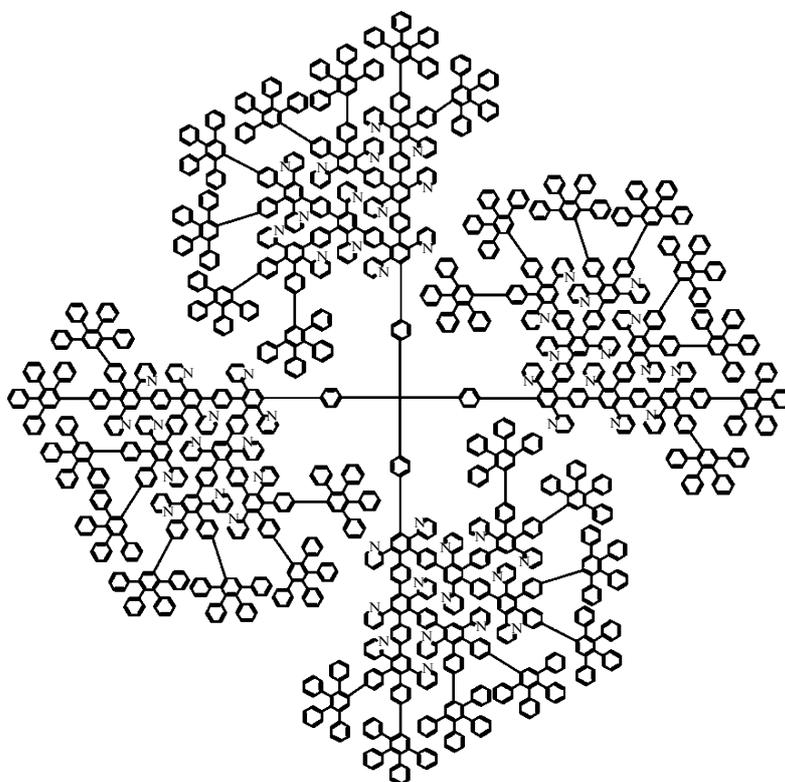
$$\bar{G}_1^{E,\infty} = RT \ln \Omega_1^\infty \quad (6)$$

$$\bar{H}_1^{E,\infty} = R \frac{\partial \ln \Omega_1^\infty}{\partial (1/T)} \quad (7)$$

$$\bar{S}_1^{E,\infty} = \frac{\bar{H}_1^{E,\infty} - \bar{G}_1^{E,\infty}}{T} \quad (8)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жесткоцепной дендример четвертой генерации



имел $M = 23204$ (определена методом MALDI-TOF), что точно соответствовало структуре $C_{1769}H_{1164}N_{56}$. Он растворим в толуоле, тетрагидрофуране, хлорсодержащих растворителях и нерастворим в этаноле и *n*-гексане. Изученный дендример обладал высокой термической стабильностью: начало разложения (10%) наблюдалось при 575°C в азоте и 480°C на воздухе. Изучение дендримера методом ДСК не обнаружило каких-либо переходов вплоть до начала разложения. Диаметр молекулы дендримера по данным АСМ составляет 6.7 нм [10].

Дендример осаждали на инертный носитель Inerton AW с дисперсностью 0.16–0.20 мм из 0.5%-ного раствора в хлороформе в вакуумном роторном испарителе. Полученным сорбентом, после доведения его до постоянной массы в вакуумном шкафу, заполняли колонку из нержавеющей стали длиной 1.5 м и внутренним диаметром 3 мм. Для удаления влаги и других летучих примесей перед проведением эксперимента заполненную колонку прогревали в термостате хроматографа при 215°C в течение 8 ч в токе газа-носителя гелия ($\sim 30 \text{ см}^3/\text{мин}$).

Процентное содержание дендримера на инертном носителе определяли методом обратной экстракции в аппарате Сокслета, оно составило 1.4 мас. %.

Эксперимент проводили на хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности в интервале температур $35\text{--}150^\circ\text{C}$ при бесконечном разбавлении сорбата. Температура колонок поддерживалась с точностью до 0.5°C , давление на входе в хроматограф — до 0.6 кПа, что позволяло вводить поправки в уравнения (2) и (4), выходное давление приравнивалось к атмосферному. В качестве газа-носителя применялся гелий; его скорость измерялась с помощью мыльно-пленочного расходомера. Пик воздуха использовался для определения t_d .

Газохроматографический эксперимент начинали после стабилизации температуры и давления газа в колонке. Температура испарителя устанавливалась на 30°C выше температуры кипения сорбата. Количество сорбата в пробе было достаточным для идентификации пика на хроматограмме (~ 0.01 мкл). Для каждого сорбата при каждой температуре проводилось по семь параллельных опытов.

Была изучена сорбция двух гомологических рядов сорбатов: *n*-алканов $C_8\text{--}C_{11}$ и алкилбензолов от бензола до амилбензола $C_6H_5C_5H_{11}$.

При изучении сорбции газов и паров в полимерах методом ОГХ крайне важно контролировать, устанавливается ли объемная сорбция во всем слое полимерной фазы в ходе хроматографического эксперимента [14]. С этой целью в специальных опытах изучалось влияние скорости

газа-носителя (она варьировалась от 2.5 до $30 \text{ см}^3/\text{мин}$) на наблюдаемые времена и объемы удерживания. Опыты проводились с *n*-октаном при 35°C . Было установлено, что при скорости ниже $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ отсутствует заметное влияние скорости газа-носителя, поэтому все измерения в работе при разных температурах и с различными сорбатами проводились именно при этой скорости. Таким образом, найденные термодинамические параметры соответствовали условиям бесконечного разбавления при объемной сорбции в полимере.

Давление насыщенных паров сорбатов находили с помощью уравнения Антуана [15] и(или) уравнения $\ln P_{VP} = A \ln T + B/T + C + DT^2$, параметры которого табулированы в базе данных KDB [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены диаграммы удерживания изученных сорбатов, т.е. зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры. Видно, что во всем интервале изученных температур ($35\text{--}150^\circ\text{C}$) диаграммы удерживания для обоих рядов сорбатов (*n*-алканов и алкилбензолов) линейны. Это указывает на постоянство внутренней энергии сорбции в изученном температурном интервале. Углы наклона всех зависимостей примерно одинаковы, т.е. значения внутренней энергии сорбции для обоих рядов сорбатов лежат в пределах от -28 до -37 кДж/моль. Как и следовало ожидать, по мере увеличения размера сорбируемой молекулы (ММ сорбата) при конкретной температуре происходит увеличение удельных удерживаемых объемов. Как было показано [6], диффузионные ограничения являются причиной отклонений от равновесной сорбции в хроматографическом эксперименте и приводят к S-образной форме диаграмм удерживания. Линейный характер зависимостей, показанных на рис. 1, — еще одно подтверждение того, что в условиях эксперимента полностью устанавливается объемная сорбция в пленке дендримера, нанесенной на носитель. Таким образом измеренные значения V_g могут быть использованы для расчетов термодинамических параметров сорбции.

По формуле (4) были рассчитаны коэффициенты растворимости S сорбатов обоих рядов в жесткоцепном дендримере при температуре 35°C . Для коэффициентов растворимости обычно строят корреляции с критической температурой T_{cr} сорбата. При широком варьировании параметра T_{cr} наблюдаются линейные корреляции $\lg S$ с T_{cr}^2 [17]. Жесткоцепной дендример не является исключением (рис. 2). Аналогичная зависимость была получена ранее и для гибкоцепного

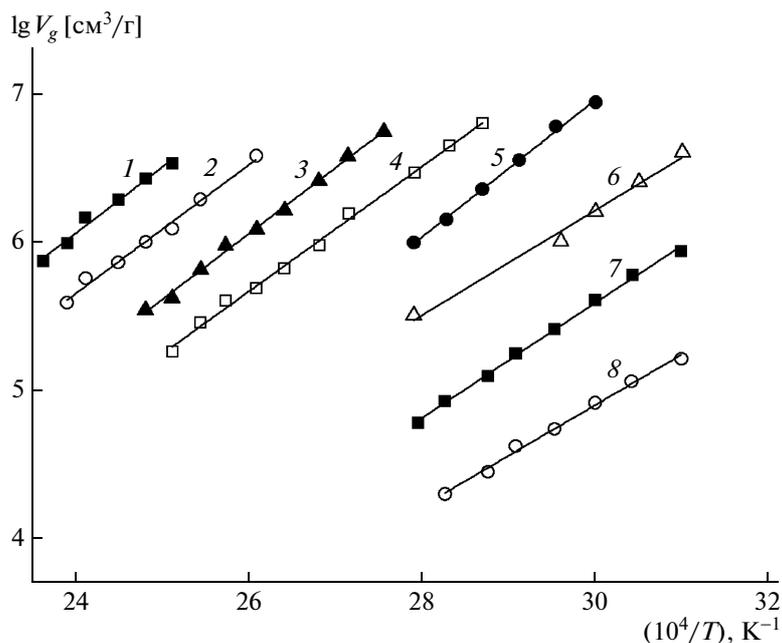


Рис. 1. Диаграммы удерживания *n*-алканов и алкилбензолов в жесткоцепном дендримере Ph-C₃H₁₁ (1), Ph-C₄H₉ (2), Ph-C₃H₇ (3), Ph-C₂H₅ (4), C₁₁H₂₄ (5), Ph-H (6), C₉H₂₀ (7) и C₈H₁₈ (8).

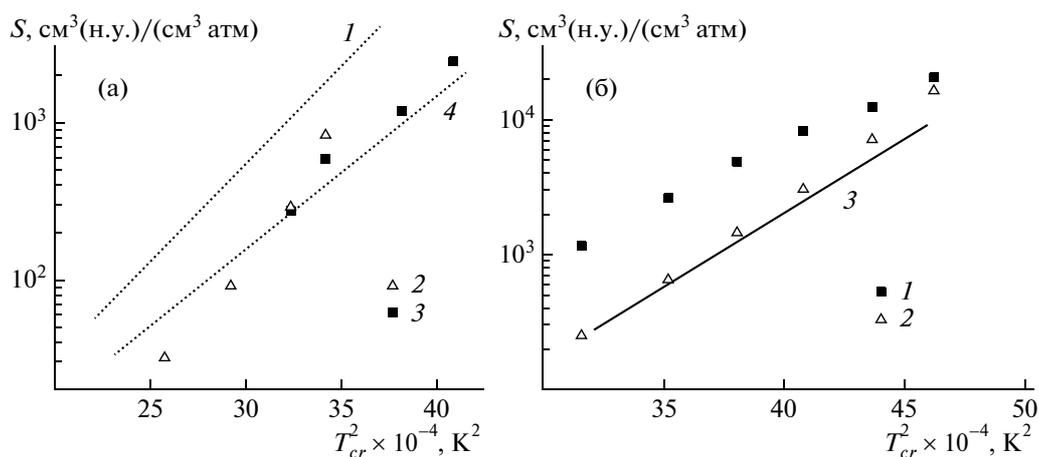


Рис. 2. а – коэффициенты растворимости *n*-алканов в полиметилфенилсилоксане с долей фенильных групп 0.06 (1), ПС (2), жесткоцепном дендримере (3) и в полиметилфенилсилоксане с долей фенильных групп 0.72 (4); б – коэффициенты растворимости *n*-алкилбензолов в жесткоцепном дендримере (1) и ПС (2), 3 – коэффициенты растворимости *n*-алканов в жесткоцепном дендримере (для сравнения).

карбосилонового дендримера [7]. Представляет интерес сравнить измеренные коэффициенты растворимости со значениями для тех же сорбатов в линейных полимерах.

В данной работе детальное сравнение было проведено с ПС, как ароматическим стеклообразным полимером [18], и с высокоэластическими полимерами – полисилоксанами с различным содержанием фенильных боковых групп [19]. В частности, в последней работе методом ОГХ были определены термодинамические параметры

сорбции *n*-алканов (C₅–C₉) в полиметилфенилсилоксанах с различным содержанием метильных и фенильных групп (доля фенильных групп варьировалась в интервале 0.06–0.72).

На рис. 2а видно, что в жесткоцепном дендримере значения *S* *n*-алканов близки к соответствующим величинам для силоксана с высоким содержанием фенильных групп. В то же время зависимость для значений *S* в силоксане с содержанием фенильных групп 0.06 лежит существенно выше. Также близки коэффициенты раствори-

мости *n*-алканов в жесткоцепном дендримере и ПС. Таким образом, можно сделать вывод, что жесткоцепной дендример отличается пониженной растворимостью алифатических сорбатов по сравнению с алифатическими полимерами, однако та же тенденция наблюдается и для линейных полимеров, содержащих значительные концентрации ароматических групп в своей структуре.

Возможно также сравнение с многочисленными данными для линейных алифатических полимеров. Такое сравнение показывает, что значения *S* для *n*-алканов в жесткоцепном дендримере относительно невелики и уступают таковым, например для ПДМС [20–22] и ПП [22, 23] (погрешности проведенных оценок <15%). Для ПП рассматривались только данные выше температуры плавления, чтобы устранить фактор влияния степени кристалличности.

Противоположная тенденция может быть отмечена для ароматических сорбатов (рис. 2б). Алкилбензолы обнаруживают повышенные коэффициенты растворимости в жесткоцепном дендримере — в несколько раз выше, чем *n*-алканы в том же полимере. Различия по сравнению с *n*-алканами, имеющими близкие T_{cr} , наиболее существенны для первых членов ряда (бензола и толуола). С увеличением длины алкильного радикала (когда сорбат становится “более алифатическим”) эти различия становятся значительно меньшими. Можно также отметить некоторые различия с коэффициентами растворимости алкилбензолов в ПС. Вероятно, это связано с существенно большей концентрацией ароматических групп в дендримере.

В литературе можно найти многочисленные данные по связи коэффициентов растворимости с квадратом T_{cr}^2 или $(T_{cr}/T)^2$, и во всех случаях данные для разных газов и паров укладываются на единую корреляцию (см., например, работу [24]). Единственным исключением являются коэффициенты растворимости фторуглеродов в обычных (углеводородных) полимерах, что интерпретируется как указание на особые, специфические взаимодействия в таких системах [25]. Сорбция *n*-алканов и алкилбензолов в жесткоцепном дендримере дает второй пример такого необычного поведения. Это связано, по-видимому, с проявлением π -электронных взаимодействий в ароматическом жесткоцепном дендримере.

Наиболее детальные представления о термодинамике сорбции (смешения) органических сорбатов с полимерами дают избыточные парциальные мольные термодинамические функции $\bar{G}_1^{E,\infty}$, $\bar{H}_1^{E,\infty}$, $\bar{S}_1^{E,\infty}$. Свободная энергия Гиббса $\bar{G}_1^{E,\infty}$, связанная с коэффициентом активности, является мерой сродства сорбат–полимер. В полимерах выше их температур стеклования процесс смеше-

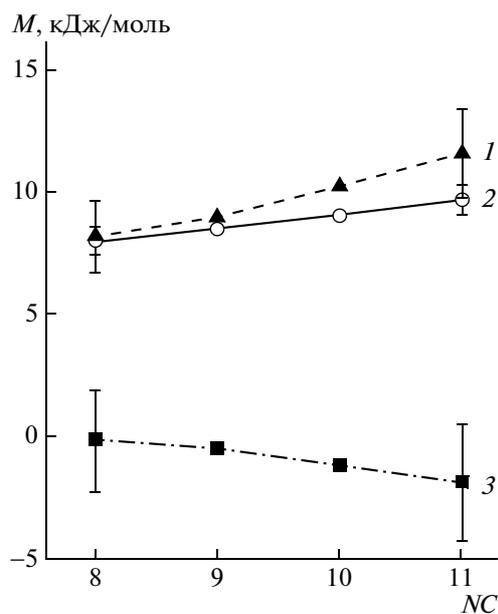


Рис. 3. Зависимости избыточных парциальных мольных термодинамических функций M для систем *n*-алкан–жесткоцепной дендример от количества атомов углерода в молекуле *n*-алкана NC при $\bar{H}_1^{E,\infty}$ (1), $\bar{G}_1^{E,\infty}$ (2) и $-T\bar{S}_1^{E,\infty}$ (3).

ния является атермическим ($\bar{H}_1^{E,\infty} \approx 0$), что отражает близость энергии межмолекулярных взаимодействий полимер–полимер и сорбат–полимер [6]. Наоборот, в полимерах, изученных ниже их температур стеклования, смешение многих

сорбатов — экзотермическое ($\bar{H}_1^{E,\infty} < 0$) [25], что является следствием механизма заполнения элементов свободного объема в стеклообразном полимере. В связи с этим в работе были проанализированы парциальные мольные термодинамические функции для двух изученных рядов сорбатов.

Избыточная парциальная мольная энергия Гиббса $\bar{G}_1^{E,\infty}$, приведенная на рис. 3, свидетельствуют о том, что смешение *n*-алканов с жесткоцепным дендримером термодинамически крайне не выгодно (8–10 кДж/моль) и с увеличением длины молекулы сорбата становится еще менее благоприятным. Основной вклад при этом вносит избыточная энтальпия. Столь высокая эндотермичность процесса смешения является достаточно редким случаем. Она наблюдалась, в частности, при сорбции *n*-алканов в перфторированном каучуке [26]. Этот эффект в случае изучаемого дендримера может быть интерпретирован следующим образом. В процессе смешения разрываются контакты Ar–Ar, где Ar — ароматическая группа дендримера. Этот эндотермический про-

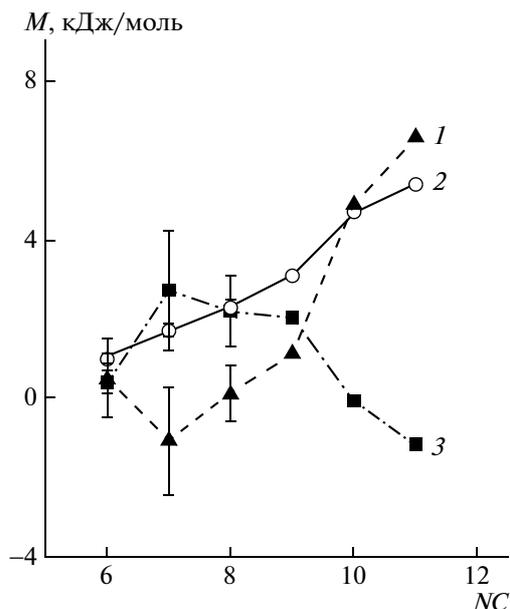


Рис. 4. Зависимости избыточных парциальных мольных термодинамических функций M для систем n -алкилбензол–жесткоцепной дендример от количества атомов углерода в молекуле n -алкилбензола NC при $\overline{H}_1^{E,\infty}$ (1), $\overline{G}_1^{E,\infty}$ (2) и $-\overline{TS}_1^{E,\infty}$ (3).

цесс не может быть компенсирован слабой энергией взаимодействия возникающих контактов Ag-Alk, где Alk – алифатическая группа молекулы сорбата. Таким образом, в термодинамической

движущей силе процесса $\overline{G}_1^{E,\infty}$ преобладает энтальпийная составляющая. Энтропийный вклад при этом близок к нулю и несколько уменьшается (примерно до -2 кДж/моль) при переходе от n -октана к n -ундекану. Формально значения $-\overline{TS}_1^{E,\infty}$ слабо уменьшают энергию Гиббса, а это значит, что система сорбат–полимер становится более разупорядоченной. Этот вывод не удивляет. В дендримере, где преобладают π -электронные взаимодействия между ароматическими группами, можно ожидать некоторую упорядоченность, которая снижается при смешении с алифатическими сорбатами.

Иначе выглядит аналогичная зависимость для ряда n -алкилбензолов (рис. 4). Здесь избыточные энергии Гиббса монотонно возрастают с увеличением длины алкильного заместителя, что выглядит естественным в свете вышесказанного: для высших алкилбензолов сродство системы сорбат–полимер уменьшается. Можно отметить различную тенденцию для первых членов данного гомологического ряда и для высших алкилбензолов. Для бензола, толуола и этилбензола значения $\overline{H}_1^{E,\infty} \rightarrow 0$, что отражает близкую энергетику контактов полимер–полимер и сорбат–полимер. С

ростом длины алкильного радикала значения $\overline{H}_1^{E,\infty}$ быстро увеличиваются и уже для амилбензола парциальные мольные термодинамические параметры не сильно отличаются от тех, которые характерны для смешения n -алканов с дендримером.

Наблюдаемые закономерности термодинамики сорбции в жесткоцепном дендримере связаны с π -электронными межмолекулярными взаимодействиями между ароматическими группами полимера и сорбата [27]. Эти взаимодействия играют роль во многих физико-химических процессах и наблюдаются в различных системах. Достаточно отметить, что именно они определяют устойчивость конфигураций в парах нуклеотидов в ДНК. Суть данных взаимодействий состоит в дисперсионной стабилизации, усиленной за счет поляризуемости π -электронных структур и, возможно, дополнительной электростатической стабилизации. Они являются причиной образования “стопок” плоских ароматических структур (так называемый стэкинг-эффект), что по геометрическим соображениям вполне вероятно для изученного жесткоцепного дендримера. Согласно работе [28] наиболее вероятная энергия π -электронного взаимодействия двух фенильных групп составляет 8.4–10.5 кДж/моль. Это соответствует

значениям $\overline{H}_1^{E,\infty}$, показанным на рис. 4 (в предположении, что энергия взаимодействия ароматических групп с n -алканами $\rightarrow 0$). Если энергии π -электронного взаимодействия ароматических групп в дендримере между собой, с одной стороны, и с бензолом или толуолом, с другой стороны, близки, это должно приводить к значениям $\overline{H}_1^{E,\infty}$ около нуля, как это видно на рис. 4.

Таким образом, химическая структура жесткоцепного дендримера, т.е. наличие в нем только ароматических групп, является основной причиной наблюдаемых термодинамических параметров сорбции, которые существенно отличаются от параметров сорбции в алифатических по своей структуре линейных полимерах [6] или в изученном ранее гибкоцепном карбосилановом дендримере [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Naylov A.M., Goddard W.A. // *Angew. Chem.* 1990. V. 29. № 2. P. 138.
2. Newkome G.R., Moorefield C., Vogtle F. // *Dendritic Molecules: Concepts, Syntheses, Perspective.* Weinheim: VCH, 1996.
3. Frechet J.M.J., Tomalia D.A. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers.* Wiley Series in Polymer Science. New York: Wiley, 2001.
4. Tomalia D.A., Hedstrand D.H., Ferrito M.S. // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 1. P. 1435.

5. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Панков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
6. Braun J.M., Guillet J.E. // Adv. Polym. Sci. 1976. V. 21. P. 107.
7. Белов Н.А., Шереметьева Н.А., Ямпольский Ю.П., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 775.
8. Polese A., Mio C., Bertuccio A. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. № 4. P. 839.
9. Блохина С.В., Усольцева Н.В., Ольхович С.В., Шаранова А.В. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1144.
10. Shifrina Z.B., Rajadurai M.S., Firsova N.V., Bronstein L.M., Huang X., Rusanov A.L., Muellen K. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 24. P. 9920.
11. Kawakami M., Kagawa S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. № 1. P. 75.
12. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под ред. В.Б. Когана. Л.: Химия, 1971.
13. Patterson D., Tewari Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 356.
14. Нестеров А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
15. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1966. Т. 1. С. 694.
16. <http://www.chem.org/research/kdb/hcprop/cmprsch.php>
17. Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation / Ed. by Yu. Yampolskii, I. Pinnau, B.D. Freeman. Chichester: Wiley, 2006.
18. Schuster R.H., Grater H., Cantow H.-J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 619.
19. Humpa O., Uhdeova J., Roth M. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2514.
20. Lichtenthaler R.N., Newman R.D., Prausnitz J.M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 4. P. 650.
21. Price G.J., Guillet J.E. // J. Solution Chem. 1987. V. 16. № 6. P. 605.
22. Tian M., Munk P. // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 4. P. 742.
23. DiPaola-Baranyi G., Braun J.-M., Guillet J.E. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 224.
24. Stern S.A., Mullhaupt J.T., Garies P.J. // AIChE J. 1969. V. 15. № 1. P. 64.
25. Ямпольский Ю.П. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 1. С. 66.
26. Belov N., Yampolskii Yu., Coughlin M.C. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 5. P. 1797.
27. Dance I. // Encyclopedia of Supramolecular Chemistry / Ed. by J.L. Atwood, J.W. Steed. New York: M. Dekker, 2004. V. 2.

УДК 541.64:539.2:546.284-31

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ – SiO₂¹

© 2010 г. И. В. Бакеева*, Л. А. Озерина**, А. Н. Озерин**, В. П. Зубов*

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

** Учреждение Российской академии наук
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 16.06.2009 г.

Принята в печать 21.09.2009 г.

Изучено влияние концентраций и соотношений веществ в реакционной системе поли-N-винилкапролактама–вода–тетраметоксисилан на структуру и свойства образующихся в ней органо-неорганических гибридных гидрогелей поли-N-винилкапролактама–частицы кремнезема. Показано, что при повышении суммарной концентрации веществ–предшественников возрастает число связей между компонентами гидрогеля, а рост числа узлов сетки связан с увеличением доли тетраметоксисилана. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния определены количественные структурные характеристики частиц кремнезема в гидрогелях. Выявлено, что частицы кремнезема образуют фрактальную пространственную структуру, построенную из отдельных компактных кластеров с поперечными размерами 40–60 Å. Средние линейные размеры рассеивающих анизометричных частиц составляют 100 × 120 × 360 Å. Предложена схема пространственного строения гидрогеля, формирующегося за счет взаимодействия макромолекул поли-N-винилкапролактама с наночастицами кремнезема. Выполнена оценка среднего расстояния между частицами кремнезема.

ВВЕДЕНИЕ

Гидрогели на основе природных или синтетических полимеров представляют собой пространственно сшитые молекулярные цепи полимера, в сетку которых в большом количестве (вплоть до 99.9%) иммобилизована вода. Высокое влагосодержание приближает гидрогели к объектам живой природы и объясняет их успешное использование в биомедицине, фармацевтике, косметологии, биотехнологии [1–6]. Поиск новых способов синтеза гидрогелей вызван потребностью их формирования в “мягких условиях”, которые исключают использование токсичных реагентов, повышенных температур, излучений высоких энергий и позволяют вводить биологически активные вещества, ферменты или живые клетки в объем гидрогеля. Значимыми для исследований становятся вопросы структуры гидрогелей (на макро- и особенно на микроуровне) и возможностей ее регулирования, поскольку они непосредственно связаны с “настройкой” свойств таких материалов на конкретную область применения.

Для целенаправленного получения материалов с заданной структурной организацией пер-

спективны органо-неорганические гибридные гидрогели (ОНГГ), имеющие высокую функциональную специфичность. ОНГГ – это нанокompозитные материалы, в которых органический и неорганический компоненты взаимодействуют между собой на молекулярном уровне, создавая в итоге общую пространственно разветвленную сетку геля.

Один из реализуемых методов получения ОНГГ (более общее употребляемое название гибридные гели) – золь-гель-технология. Полный или частичный переход золя в гель является традиционным способом получения геля сложной морфологии в результате сцепления микрогетерогенных частиц дисперсной фазы [7, 8]. Отличием золь-гель-синтезов, проводимых в последние годы, стало не только использование органической матрицы (полимеров) как среды для синтеза *in situ* неорганических частиц (образование кластеров и наноразмерных частиц с последующим переходом в отдельных случаях в устойчивые крупные частицы новой фазы), но и получение сплошной пространственной сетки геля [9, 10]. Гелеобразование в таких системах обусловлено возникновением устойчивых связей между частицами и полимерными цепями, а формирование протяженной трехмерной сетки возможно лишь при сочетании ряда граничных условий [11]. Именно при таком подходе наличие функцио-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-01074).

нальных групп в цепях полимера становится необходимым условием образования связей между отдельными звеньями макромолекул и поверхностью частиц золя. Полагают [12], что для получения гибридных гелей следует управлять взаимодействием частиц золя и макромолекул друг с другом, учитывать их концентрацию в объеме и характерные размеры.

Тем не менее, к настоящему времени метод и условия синтеза, а также факторы, приводящие к формированию ОНГГ, для каждой пары полимер–частица можно охарактеризовать как индивидуальные. При исследовании зольей поликремниевой кислоты (ПКК), вводимых в водный раствор поли-N-этил-4-винилпиридиний бромида, наблюдали появление нерастворимых поликомплексов, в которых полимер играл роль флокулянта частиц, образуя солевые связи с частицами золя [13]. Подобный эффект осаждения ПКК на макромолекулах продемонстрирован в работе [14], где переход в гелевое состояние был достигнут в результате золь-гель-превращений тетракис-(2-гидроксиэтил)ортосиликата в растворе циклодекстрина. Другой механизм гелеобразования реализовывался, когда после смешения растворов двух полимеров поли-N-винилпирролидона (ПВП) и ПКК участки макромолекул ПВП, связанные с поверхностью частиц золя, подвергались агрегации в связи с потерей растворимости [12]. В свою очередь при близких концентрациях частиц золя ПКК и молекул ПВП пространственная сетка геля возникла за счет связей между агрегатами из комплексов-связанных макромолекул и частиц золя (аналогия с интерполимерными комплексами) [12].

Оптически прозрачные механически прочные ОНГГ на основе водных растворов линейных полимеров, таких как ПВП и поли-N-винилкапролактан (ПВКЛ), и продуктов гидролитической поликонденсации тетраалкоксисиланов (разветвленных структур SiO_2) были получены в работах [15, 16]. Авторами была выдвинута гипотеза об образовании единой пространственной сетки геля за счет возникающих водородных связей между функциональными группами звеньев ПВКЛ и силанольными группами образующихся частиц кремнезема. Предположение о модели строения гибридных гелей, полученных концентрированием системы $\text{ПВКЛ}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2)_n$, сделано в работе [17]; за основу были взяты макромолекулярные клубки ПВКЛ, по периферии которых располагаются ассоциаты мономерных звеньев ПВКЛ и цепей $(\text{SiO}_2)_n$, объединяющие компоненты в единый гель. В той же работе было показано, что первоначально структурообразование осуществляется в рамках однофазного состояния системы (водной раствор ПВКЛ–тетраметоксисилан), а необратимые структурные

перестройки наступают при десорбции воды из таких ОНГГ.

В связи со сказанным выше несомненный интерес представляет изучение механизма формирования “исходного” ОНГГ, нативная структура которого определяет свойства будущего материала. Поэтому цель настоящей работы – изучение пространственного строения и свойств органо-неорганических гибридных гидрогелей состава ПВКЛ– SiO_2 с высоким содержанием иммобилизованной воды. Исследование проводили методом малоуглового рентгеновского рассеяния, который позволяет определять количественные структурные характеристики ОНГГ без удаления влаги, а значит, и без разрушения их первоначальной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПВКЛ был получен в Федеральном государственном унитарном предприятии “Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова” радиационной полимеризацией N-винилкапролактама в водном растворе по методу [18]. Низкомолекулярные фракции полимера удаляли, декантируя их вместе с надосадочной жидкостью после термоосаждения ПВКЛ из водного раствора при 80°C ; операцию повторяли 5 раз. ММ основной фракции определяли вискозиметрически, рассчитывая ее по уравнению Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = KM_n^\alpha$, где $K = 3.5 \times 10^{-4}$ мл/г, $\alpha = 0.57$ (вода 20°C) [19]. Характеристическая вязкость составляла 1.18 мл/г, а $M_n = 1.55 \times 10^6$.

Тетраметоксисилан (ТМОС) фирмы “Merck” (Германия) подвергали перегонке; использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 122^\circ\text{C}$ и $n_d^{20} = 1.3680$.

Для получения ОНГГ исходные вещества (водный раствор ПВКЛ (6.0, 8.0, 10.0, 12.0 и 14.0 мас. %) и свежеперегнанный ТМОС) смешивали в расчетных количествах, изменяя отношение ПВКЛ : ТМОС (осново-моль полимера/моль ТМОС) от 1.0 : 0.1 до 1 : 1. Смешение проводили при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) на механической мешалке со скоростью вращения $\nu = 400$ Гц до образования однофазного раствора (рН 6.7). Смесь заливали в чашки Петри и закрывали. Формирование ОНГГ, основанное на золь-гель-превращениях продуктов гидролитической поликонденсации ТМОС в водных растворах ПВКЛ (в соответствии с химическими реакциями, приведенными в работе [11]), осуществляли при $7 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение трех дней. Образовавшиеся прозрачные пленки ОНГГ (нативный гель) высотой $h_0 = 1.5 \pm 0.05$ мм хранили при температуре фор-

мирования в эксикаторах при постоянной влажности ~84%.

Ранее было показано, что гелеобразование начинается через 10–15 мин после смешения исходных веществ [16]. Следовательно, исчерпание молекул ТМОС (предшественника образующихся разветвленных цепей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ и частиц SiO_2) завершается на стадии смешения. Тем не менее, для обозначения исследованных образцов в тексте статьи будем приводить либо отношения ПВКЛ : ТМОС, либо концентрации ТМОС. Фиксированные отношения ПВКЛ : ТМОС для синтеза ОНГГ применяли, исходя из предположения о равенстве числа групп ОН, которые образуются в результате гидролиза молекул ТМОС, отнесенных к осново-молю полимера.

Физико-механические характеристики ОНГГ (относительную деформацию ε и напряжения при разрыве σ) измеряли на динамометре Поляни при комнатной температуре в атмосферных условиях и скорости растяжения 15 мм/мин. Для этой цели использовали лопатки, вырезаемые из пленок ОНГГ (длина \times ширина \times толщина = $25 \times 4 \times 1.5$ мм); площадь поперечного сечения $S_0 = 6 \times 10^{-6}$ м². Модуль упругости E рассчитывали по стандартному уравнению [20]. Для изучения процесса релаксации напряжения ОНГГ при постоянном удлинении образцы растягивали на 150%.

Процесс набухания гибридного геля в воде вели при $10 \pm 2^\circ\text{C}$, помещая в термостатируемую ячейку исследуемый образец на пористом стеклянном фильтре. Регистрировали изменение массы геля через каждые 10 мин. Степень набухания гелей α определяли по формуле $\alpha = (m_2 - m_1)/m_1$, где m_1 и m_2 – масса нативного и набухшего ОНГГ соответственно.

Для рентгенографических измерений брали образец (ОНГГ-Р) с соотношением ПВКЛ : ТМОС 1.0 : 0.6, в котором концентрация полимера составляла 104 мг/мл (9.4 мас. %). Образцом сравнения служил водный раствор ПВКЛ (П) с концентрацией 111 мг/мл (10 мас. %). Образцы помещали в кювету с окошками из тонкого аморфного ПЭТФ.

Кривые малоуглового рассеяния исследуемых систем измеряли на дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). В качестве координаты рассеяния использовали модуль вектора рассеяния $s = 4\pi\sin(\theta)/\lambda$, где 2θ – угол рассеяния, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ – длина волны излучения. Интенсивность рассеяния регистрировали в диапазоне значений $s = 0.007\text{--}0.426 \text{ \AA}^{-1}$. Предварительную обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния и рассеяния буфером, а также внесение коллимационных

поправок проводили с помощью комплекса программ SYRENA [21].

Выбранные значения концентраций исследуемых образцов с хорошей точностью отвечали приближению разбавленных систем [21], так что эффектами межчастичной интерференции можно было пренебречь.

Для рассеивающего объекта в виде системы идентичных частиц в отсутствие межчастичной интерференции экспериментально найденная интенсивность рассеяния представляет собой усредненную по всем ориентациям интенсивность рассеяния одной частицей, что позволяет установить ряд ее структурных характеристик.

В этом случае удобно ввести понятие корреляционной функции частицы $\gamma(r)$, определяемой как усредненная самосвертка распределения плотности $\rho(r)$ в частице [21], и связанные с ней так называемые функции распределения расстояний в частице $p(r) = \gamma(r)r^2$ и $f(r) = p(r)/r = \gamma(r)r$. Для однородных (без внутренних полостей) частиц функция $p(r)$ имеет колоколообразный вид, а ее максимум отвечает некоторому “среднему” радиусу частицы [21]. Обе функции связаны как с геометрией частицы (они количественно описывают набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы), так и с распределением внутричастичных неоднородностей. В случае однородной частицы значение функции $p(r)$ равно числу отрезков длины r , соединяющих два произвольных элемента объема частицы.

Радиус инерции R_g , определяемый [21] как

$$R_g^2 = \frac{1}{2} \int_0^D r^4 \gamma(r) dr \bigg/ \int_0^D r^2 \gamma(r) dr, \quad (1)$$

несет информацию о распределении рассеивающей материи относительно центра массы частицы.

Для расчета функций $\gamma(r)$ и $p(r)$ из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния использовали программные комплексы SYRENA и GNOM [22].

Максимальный радиус инерции частиц R_g находили также из начального участка кривой рассеяния $I(s)$ при малых значениях s в приближении Гинье [23] для частиц глобулярной формы:

$$\ln(I(s)) = \ln(I(0)) - s^2 R_g^{2/3} \quad (s R_g < 1) \quad (2)$$

Здесь $I(0)$ – интенсивность рассеяния, экстраполированная на нулевое значение угла рассеяния. Отметим, что по соотношению (1) R_g рассчитывается из всей кривой малоуглового рассеяния, в то время как по соотношению (2) – только из ее начального участка. Два метода расчета R_g дополняют друг друга. Различие между максимальным и средним радиусами инерции характеризует полидисперсность рассеивающей системы.

Для определения формы рассеивающей частицы применяли подход, реализованный в программе DAMMIN [24], который не задействует априорную информацию и основан на методе Монте-Карло с наложением процедуры “отжига” для восстановления формы рассеивающей частицы в рамках модели “виртуальных” атомов. Данный подход восстанавливает форму частицы с низким разрешением, поскольку сам метод малого углового рассеяния является методом низкого разрешения и обеспечивает получение структурной информации только в диапазоне $\sim 10\text{--}1000 \text{ \AA}$. Тем не менее, однозначность восстановления формы рассеивающих частиц в рамках модели низкого разрешения с применением указанных подходов была ранее убедительно продемонстрирована для большого ряда модельных частиц простых форм [25, 26], а также для биологических [24] и дендримерных макромолекул [27, 28]. В настоящей работе указанные процедуры восстановления формы частиц были применены для рассеивающих частиц, диспергированных в матрице гидрогеля.

Форму рассеивающих частиц восстанавливали без каких-либо начальных ограничений на их симметрию (точечная группа P1) и асимметрию формы (глобулярное приближение). Вычисления по программе DAMMIN выполняли как в “быстрой” (меньшее число “виртуальных” атомов), так и в “медленной” моде, увеличивая количество “виртуальных” атомов примерно на один десятичный порядок по сравнению с “медленной” модой. Усреднение восстановленных в индивидуальных прогонах структур проводили с помощью программ DAMAVER и SUPCOMB [29]. Для каждой кривой рассеяния выполняли как минимум десять восстановлений перед последующим усреднением. Для трехмерного графического представления полученных структур использовали программу MASSHA [30].

Фрактальную размерность рассеивающих частиц d_f определяли известным способом [31] из наклона соответствующего линейного участка кривой рассеяния в координатах $\lg I - \lg s$.

Мощность рассеяния Q частиц в матрице геля оценивали из интенсивности рассеяния $I(s)$ по соотношению Порода [32]

$$Q = \int_0^{\infty} I(s) s^2 ds \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Серию ОНГГ с влажностью свыше 80% синтезировали, варьируя исходные концентрации компонентов предшественников (ПВКЛ и ТМОС) и воды. При деформации полученных ОНГГ не наблюдали выделения иммобилизован-

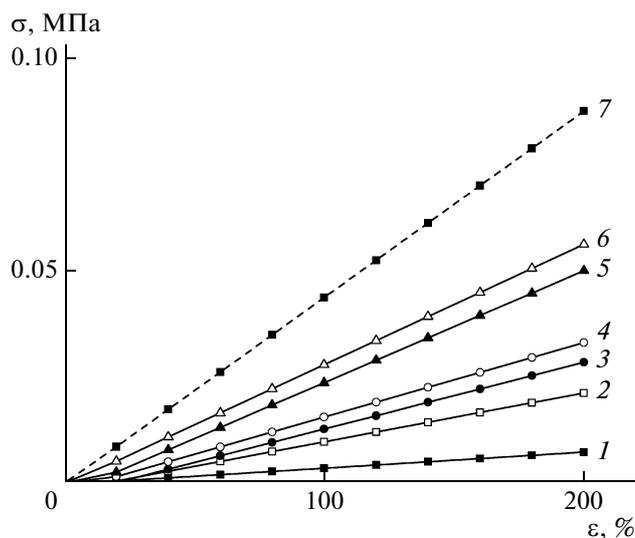


Рис. 1. Кривые деформации образцов ОНГГ, полученных при отношении ПВКЛ : ТМОС = 1.0 : 0.25 (1), 1.0 : 0.4 (2), 1.0 : 0.5 (3), 1.0 : 0.6 (4), 1.0 : 0.7 (5), 1.0 : 0.9 (6) и 1.0 : 1.0 осново-моль/моль (7).

ного растворителя из их объема (синерезис). До растяжения все образцы ОНГГ имели форму и размеры, приданные им при вырезании пресс-формой. Однако приложение кратковременной нагрузки (в данном случае растяжение составляло не более 50%) вызывало у некоторых ОНГГ необратимую потерю первоначальных размеров и формы. Помимо этого было выяснено, что невозможно получить удовлетворительные и воспроизводимые физико-механические характеристики у ОНГГ, которые синтезировали при небольших количествах ТМОС (≤ 0.25 моля) и концентрации раствора ПВКЛ не выше 6 мас. %. В дальнейшем такие ОНГГ не исследовали. Можно думать, что в них не происходило образования протяженной трехмерной межмолекулярной сетки в соответствии с представлениями о формировании ОНГГ, изложенными в работе [11].

Типичные зависимости напряжения от деформации для образцов ОНГГ при их одноосном продольном растяжении приведены на рис. 1. Видно, что при одинаковой величине деформации и близких количествах ПВКЛ (разница в концентрациях ПВКЛ составляет менее 1 мас. %) напряжение тем выше, чем больше доля кремнийсодержащих продуктов. При изменении концентрации ТМОС от 0.25 до 1.0 моля по отношению к осново-моль ПВКЛ в исходной смеси σ увеличивается почти в 12 раз (рис. 1). Подобные зависимости были получены для всех подвергнутых растяжению образцов.

Из полученных результатов следует (табл. 1), что с увеличением концентрации компонентов предшественников в исходной смеси повышается

Таблица 1. Влияние концентрации и соотношения исходных веществ на физико-механические характеристики ОНГГ*

Концентрация раствора ПВКЛ, мас. %	ПВКЛ : ТМОС, осново-моль/моль	E , МПа	ε^{**} , %
6	1.0 : 0.25	Течет	—
	1.0 : 0.9	0.006	130
8	1.0 : 0.6	0.012	250
	1.0 : 0.25	0.004	440
10	1.0 : 0.4	0.010	400
	1.0 : 0.5	0.013	450
	1.0 : 0.6***	0.016	450
	1.0 : 0.7	0.024	410
	1.0 : 0.9	0.028	340
	1.0 : 1.0	0.044	240
	1.0 : 0.6	0.038	410
12	1.0 : 0.25	0.020	650
	1.0 : 0.6	0.060	310

* Исходное влагосодержание образцов 84%.

** Удлинение при разрыве.

*** Образец ОНГГ-Р.

модуль упругости ОНГГ и изменяется удлинение ОНГГ при разрыве (эта величина снижается, однако ее изменение не однозначно). Существует предпочтительная концентрация ПВКЛ (9–10 мас. %) для формирования однофазных ОНГГ, при которой удлинение при разрыве в среднем составляет 400%, а прочность возрастает почти на порядок при повышении концентрации ТМОС от 2.5 до 9.9 мас. %. Об оптимальном количестве ТМОС, требуемом для синтеза рассматриваемых ОНГГ, можно сказать лишь то, что массовая доля ТМОС не должна превышать долю ПВКЛ в смеси и определено должна быть больше 3 мас. %. Настоящие результаты хорошо согласуются с оптимальными соотношениями компонентов ПВП : ТМОС, которые были установлены ранее [11].

Наблюдаемую разницу в поведении ОНГГ при деформации можно связать с изменениями в структуре гелей, а именно, с разной плотностью сетки. По-видимому, с ростом количества ТМОС, вводимого в реакцию смесь, происходит преимущественно увеличение числа наноразмерных частиц SiO_2 , а не их укрупнение. Данный вывод подтверждают как внешний вид (однородность и оптическая прозрачность образцов), так и отсутствие резких изменений релаксационных свойств гелей (что будет описано ниже). Подчеркнем, что сказанное относится к ОНГГ, в которых массовая доля воды была не ниже 80 мас. %.

Это уточнение важно, поскольку известно [17], что образование макрофазы микронных размеров и микрогетерогенных структур имеет место в ОНГГ лишь после их полного высушивания. Таким образом, повышение суммарной концентрации веществ-предшественников приводит к росту числа связей между компонентами гибридного гидрогеля, причем в большей степени это обусловлено увеличением концентрации ТМОС.

Изучение процессов релаксации образцов ОНГГ показало (рис. 2), что для ответа на деформацию (быстрое растяжение на 150%) гелю требуется достаточно малое время (не более 10 мин), в течение которого успевают произойти основные перемещения кинетических единиц. Общий вид изменения напряжения и совпадение основных стадий релаксации по времени для всех изученных образцов ОНГГ указывают на отсутствие крупных частиц наполнителя, способных существенно уменьшить молекулярную подвижность цепей ПВКЛ и увеличить время релаксации. Высокое содержание иммобилизованного растворителя обеспечивает поддержание гибридной матрицы в высокоэластическом состоянии, что позволяет цепям претерпевать конформационные перестройки без разрушения целостности ОНГГ. Имеют место частичное разрушение первоначальных и возникновение новых контактов (водородных связей) и зацеплений, поскольку равновесное состояние устанавливается в среднем не ранее чем через 100 мин (рис. 2а); для всех изученных образцов характерна остаточная деформация.

Кривые релаксации напряжения располагаются на графике в определенной последовательности (рис. 2а), которая задается соотношением исходных компонентов. Чем больше суммарная концентрация веществ предшественников (ПВКЛ и ТМОС) при формировании ОНГГ, тем выше напряжение, фиксируемое в начальный момент времени при одинаковой деформации образцов. Разная скорость релаксации, проявляемая образцами ОНГГ, особенно на первой, быстрой стадии, как и разные величины изменения напряжения во времени являются следствием различий в сетчатой структуре ОНГГ. На основе полученных данных по уравнению Муни–Ривлина были рассчитаны эффективные молекулярные массы $M_c^{\text{эф}}$ участка цепи между узлами сетки зацеплений ОНГГ. Видно (табл. 2), что с ростом суммарной концентрации исходных веществ от 12.6 до 21.2 мас. % (при одинаковом соотношении ПВКЛ : ТМОС) $M_c^{\text{эф}}$ уменьшается в 2 раза. Рост плотности сетки несколько ограничивает перегруппировку структурных элементов на всех уровнях и увеличивает время установления нового равновесного состояния в результате релаксации. Однако в первые десять секунд (что хорошо

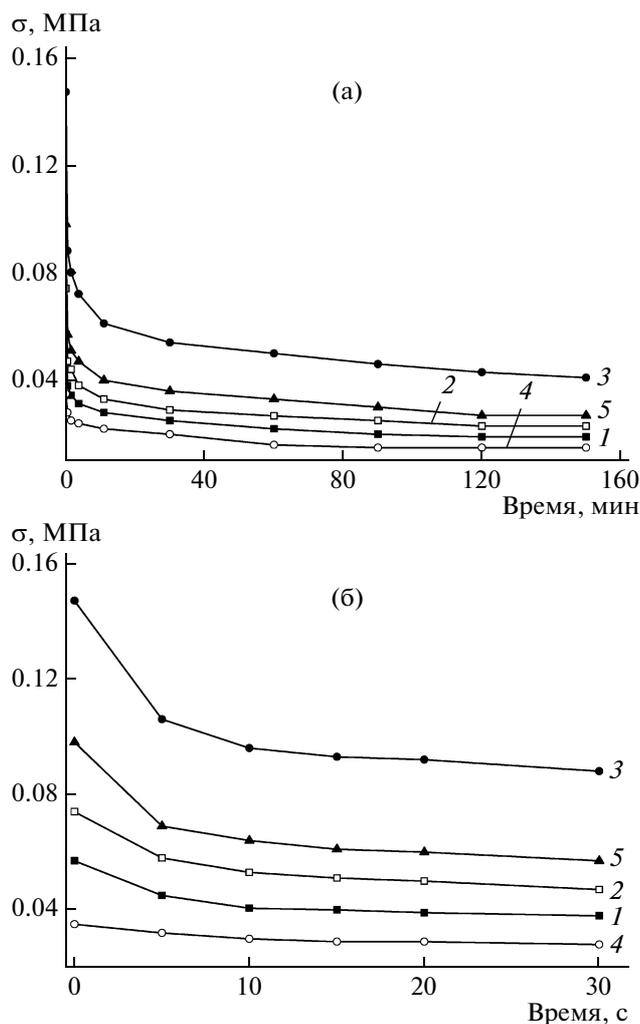


Рис. 2. Кривые релаксации напряжения для растянутых на 150% образцов ОНГГ, сформированных при концентрации ПВКЛ 8 (1), 10 (2, 4, 5) и 14 мас. % (3) при отношении ПВКЛ : ТМОС = 1.0 : 0.6 (1–3), 1.0 : 0.5 (4) и 1.0 : 0.7 осново-моль/моль (5). а – большие, б – малые времена наблюдения.

видно на начальном участке рис. 2б) преобладает обратная зависимость; быстрое движение сегментов макромолекул и релаксация на большую величину σ свойственны именно ОНГГ с меньшими значениями $M_c^{\text{эф}}$.

Очевидно, что оба предшественника (ПВКЛ и ТМОС) вносят вклад в образование физических узлов сетки ОНГГ, хотя и в разной степени. Например, повышение концентрации ТМОС на 2 мас. % приводит к уменьшению $M_c^{\text{эф}}$ в 1.8 раза от 5.27×10^5 до 2.93×10^5 при незначительном (на 0.3 мас. %) снижении концентрации ПВКЛ. Если сравнить два других образца, полученных с практически равными количествами ТМОС (разница составляет 0.2 мас. %), но с отличающимися на 2 мас. % концентрациями ПВКЛ, то тут, напро-

тив, $M_c^{\text{эф}}$ увеличивается в ~ 1.3 раза с 4.14×10^5 до 5.27×10^5 с ростом концентрации ПВКЛ. Эти данные подтверждают, что число узлов сетки повышается с ростом концентрации ТМОС, и указывают на главенствующую роль кремнийсодержащих продуктов в формировании узлов. В целом густота сетки ОНГГ зависит от концентраций ПВКЛ и ТМОС, а также от их соотношения.

Все полученные образцы ОНГГ являются материалами, способными к дополнительному набуханию (табл. 3), в результате чего они набирают и удерживают значительное количество воды, увеличивая при этом свой вес на сотни процентов. Данные по равновесной степени набухания α , представленные в табл. 3, как и физико-механические характеристики (табл. 1 и 2), показывают, что с ростом концентрации гелеобразующих компонентов формируются более сшитые ОНГГ, поскольку с увеличением суммарной концентрации исходных веществ параметр α и удлинение при разрыве уменьшаются, а модуль упругости ОНГГ возрастает.

Рассматривая зависимость α от концентрации ТМОС (пренебрегая при этом вариацией концентрации ПВКЛ в пределах 1 мас. %), можно отметить, что α уменьшается с повышением концентрации ТМОС, причем рассматриваемая зависимость является нелинейной (рис. 3а). Из кривой 1 на рис. 3а следует, что соотношение ПВКЛ : ТМОС = 1.0 : 0.7 является “переходным”. При уменьшении данного соотношения ниже этого значения величина α снижается весьма слабо и располагается в некоторой узкой области.

Зависимости α от концентрации ПВКЛ (рис. 3б), построенные для образцов с одинаковым соотношением ПВКЛ : ТМОС (1.0 : 0.4 или 1.0 : 0.6), являются линейными и пересекаются при значении α , равном в среднем 4 г воды на 1 г нативного ОНГГ. Данная величина соответствует наибольшему количеству воды, которое может быть набрано и удержано максимально сшитым гелем в рассматриваемом ряду ОНГГ. Набухание таких материалов зависит от наличия доступных центров взаимодействия молекул воды с гибридной гидрогелевой матрицей и способности последней к высокоэластической деформации. Повидимому, в выбранных условиях получения ОНГГ собственно механизм формирования однофазных физически сшитых гибридных гидрогелей определяет допустимые параметры сетки.

Сравнивая кривые 1 и 2 на рис. 3а, можно убедиться в разнице свойств нативного ОНГГ и такого же образца, но предварительно подвергнутого полному обезвоживанию. Снижение на $\sim 30\%$ способности к набуханию в избытке воды у высушенного ОНГГ связано с процессами агрегирования первичных наночастиц SiO_2 и, следовательно, с необратимыми перестройками структуры

Таблица 2. Эффективная молекулярная масса межузлового фрагмента ОНГГ в зависимости от концентрации и соотношений исходных веществ

Концентрация раствора ПВКЛ, мас. %	ПВКЛ : ТМОС, осново-моль/моль	$M_c^{\text{эф}} \times 10^{-5}$
8	1.0 : 0.6	4.14
10	1.0 : 0.5	5.27
	1.0 : 0.6	3.44*
	1.0 : 0.7	2.93
14	1.0 : 0.6	1.90

* Образец ОНГГ-Р.

Таблица 3. Равновесная степень набухания ОНГГ в зависимости от концентрации и соотношения исходных веществ

Концентрация раствора ПВКЛ, мас. %	ПВКЛ : ТМОС, осново-моль/моль	α , г/г
6	1.0 : 0.4	12.4
	1.0 : 0.6	9.3
8	1.0 : 0.4	10.5
	1.0 : 0.6	8.0
10	1.0 : 0.25	9.5
	1.0 : 0.4	8.4
	1.0 : 0.6	6.6*
	1.0 : 0.9	4.8
12	1.0 : 0.4	6.4
	1.0 : 0.6	5.3
14	1.0 : 0.4	4.3
	1.0 : 0.6	4.0

* Образец ОНГГ-Р.

геля на макро- и микроуровнях, что описано в работе [17]. Настоящие данные и результаты, полученные в работе [17], доказывают лабильность и исключительность образующейся первичной структуры гибридного гидрогеля, что подчеркивает важность сохранения и изучения нативной структурной организации ОНГГ.

Из сказанного выше следует, что образование пространственной сетки в ОНГГ, полученных из исходной системы ПВКЛ–H₂O–ТМОС, является результатом связывания (взаимодействия) между собой фрагментов разных макромолекул ПВКЛ и продуктов гидролитической поликонденсации ТМОС. Совокупность процессов, приводящих к формированию данных ОНГГ, аналогична описанной ранее [11] на примере системы ПВП–H₂O–ТМОС.

Для выяснения морфологии и пространственной структуры нативных ОНГГ, а также характе-

ристик неорганических частиц (их формы, размеров и специфики строения) были проведены рентгенографические исследования.

Для выбранного образца ОНГГ-Р было зарегистрировано интенсивное малоугловое рассеяние рентгеновских лучей с широким динамическим диапазоном его изменения (рис. 4), что свидетельствует о высоком фазовом контрасте и гетерогенном строении исследуемого объекта.

Интенсивность рассеяния для водного раствора ПВКЛ (П) по своей величине была существенно меньше, чем для ОНГГ-Р (рис. 4). Это различие становится особенно заметным, если сравнить кривые рассеяния ОНГГ-Р и П в координатах Кратки $I s^2 - s$ (рис. 5).

В таком представлении площади под соответствующими кривыми характеризуют интегральную мощность рассеяния систем. Поскольку рассеянием от системы полимер–вода в суммарной интенсивности рассеяния ОНГГ-Р можно было пренебречь ввиду его малого вклада, для дальнейшего анализа из интенсивности рассеяния ОНГГ-Р (кремнезем + полимер + вода) вычитали интенсивность рассеяния П (полимер + вода), сводя тем самым задачу к двухфазной рассеивающей системе частицы кремнезема–однородная матрица (полимер + вода) с усредненной плотностью. Отметим, что кривая малоуглового рассеяния П являлась типичной для макромолекулы, имеющей конформацию гауссова клубка в растворе [20].

Малоугловое рассеяние ОНГГ-Р отвечает рассеянию на разбавленной системе частиц. Средний радиус инерции частиц, рассчитанный по выражению (1) в приближении отсутствия межчастичной интерференции, составил 120 Å, а максимальный радиус инерции, найденный из соотношения (2), равен 130 Å. Небольшая разница в значениях радиусов инерции, полученных двумя способами, свидетельствует о невысокой полидисперсности рассеивающих частиц по размерам.

Найденная из наклона кривой рассеяния ОНГГ-Р на рис. 4 фрактальная размерность рассеивающих частиц d_f составила 2.45. Следовательно, наблюдаемые в ОНГГ-Р частицы кремнезема являются не компактными образованиями, а так называемыми масс-фракталами. Плотность молекулярной упаковки для этих частиц может быть охарактеризована в наиболее общем виде в терминах “физических фракталов”, т.е. ограниченных минимальным и максимальным размерами объектов, имеющих самоподобное внутреннее строение. Значение $d_f = 2.4-2.45$ является характерным скейлинговым показателем для объектов самой различной природы, находящихся в состоянии геля (гель-точка, “перколяционный кластер”).

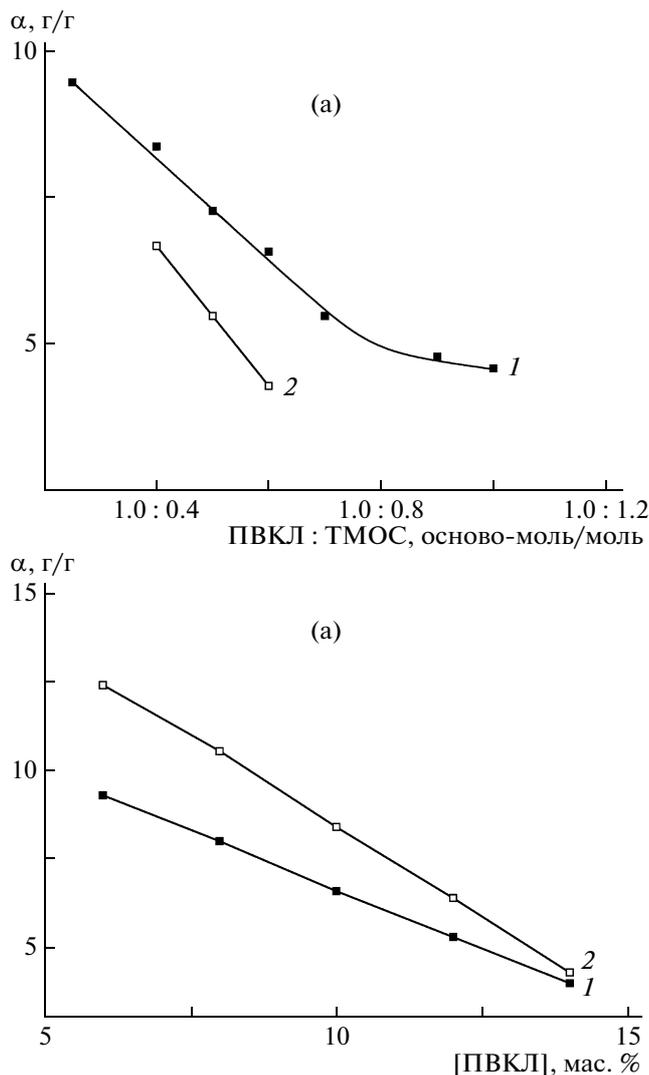


Рис. 3. Зависимости равновесной степени набухания ОНГГ от концентрации ТМОС (а) и концентрации ПВКЛ (б). а: нативные (1) и предварительно высушенные до постоянной массы ОНГГ (2), полученные из раствора ПВКЛ с концентрацией 10 мас. %; б: гели, синтезированные при отношении ПВКЛ:ТМОС = 1.0:0.6 (1) и 1.0:0.4 осново-моль/моль (2).

Кривые рассеяния ОНГГ-Р (рис. 4 и 5) позволяют получить дополнительную информацию о пространственной структуре частиц кремнезема.

Расчитанные из кривых малоуглового рассеяния функции распределения расстояний в частице $p(r)$ и $f(r)$ показаны на рис. 6 (кривые 1 и 2). Вид данных функций является, согласно работе [20], характерным для анизометричных (вытянутых) частиц. В то время как кривая 3 на рис. 6 отвечает функции $p(r)$, ожидаемой для частиц изометричной формы (шаровых, глобулярных). Из кривых 2 и 3 на рис. 6 в соответствии с процедурой, описанной в работе [20], можно оценить средние ли-

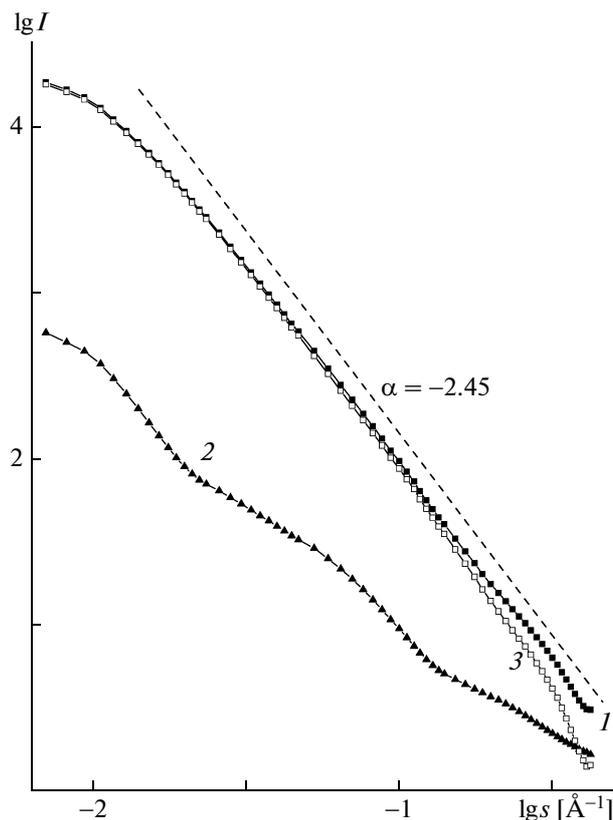


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния в координатах $\lg I - \lg s$ для ОНГГ-Р (1), П (2) и ОНГГ-Р с учетом рассеяния от П (3). Пояснения в тексте.

нейные размеры рассеивающих частиц, они составили $100 \times 120 \times 360 \text{ \AA}$.

Более детальное восстановление формы рассеивающих частиц из кривых малоуглового рассеяния ОНГГ-Р было выполнено с помощью процедуры DAMMIN. Внешние габариты приведенных на рис. 7 восстановленных форм соответствуют усредненным по всему ансамблю рассеивающих частиц структурам, определенным с помощью процедуры DAMAVER. Внутренние структуры из плотных шаров представляют собой так называемые “фильтрованные” структуры, в которых удалены все виртуальные атомы с числом взаимных контактов меньше заданного (в данном случае меньше шести). Сопоставление форм усредненной и “фильтрованной” структур, которое позволяет выявить специфику строения той или иной частицы, выполняли с помощью программы MASSHA [30].

Из данных, представленных на рис. 7, следует, что частицы кремнезема в ОНГГ-Р имеют максимальный “габаритный” размер 360 \AA и исключенный объем частицы $1.7 \times 10^6 \text{ \AA}^3$. Они действительно не являются компактными образованиями, а представляют собой фрактальную простран-

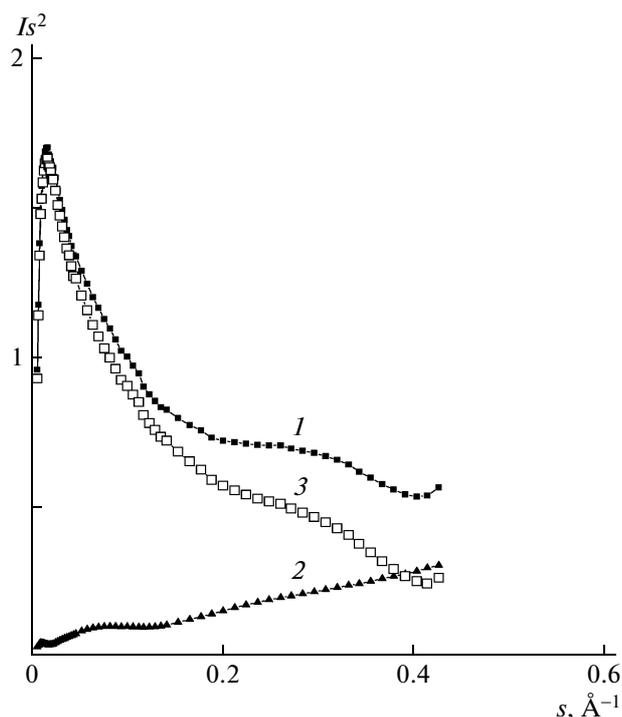


Рис. 5. Кривые малоуглового рассеяния в координатах Is^2-s для ОНГГ-Р (1), П (2) и ОНГГ-Р с учетом рассеяния от П (3).

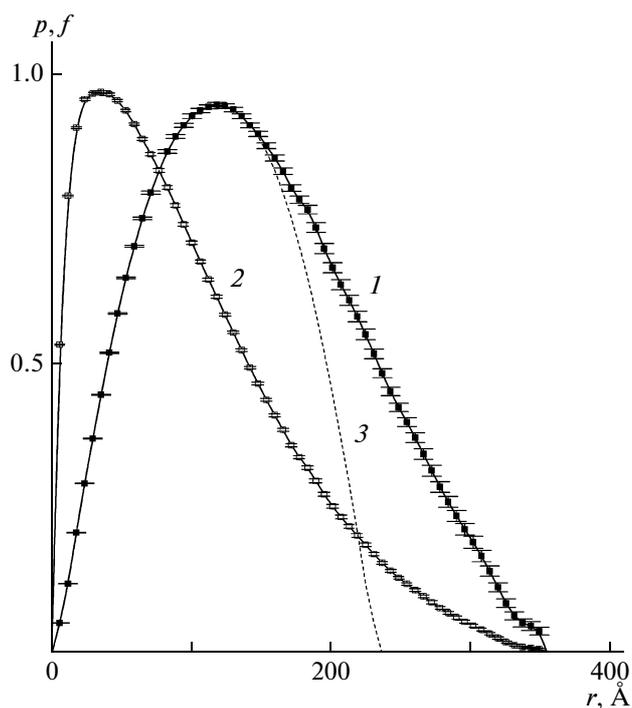


Рис. 6. Функции распределения расстояний в частице $p(r)$ (1) и $f(r)$ (2); 3 – функция $p(r)$ для гипотетической рассеивающей частицы глобулярной формы.

ственную структуру, построенную из отдельных компактных ультрадисперсных частиц (кластеров) с поперечными размерами 40–60 Å.

Такая фрактальная структура может формироваться посредством агрегации (конденсации) отдельных кластеров кремнезема по механизму кластер-кластерной агрегации или диффузионно ограниченного роста. Поскольку экспериментально определенная фрактальная размерность частиц кремнезема $d_f = 2.45$ отвечает типичной структуре геля, частицы кремнезема в ОНГГ-Р вполне могут быть названы микрогелем.

Для оценки среднего расстояния между частицами кремнезема в ОНГГ-Р рассчитывали объемную долю кремнезема в реакционном объеме, исходя из количества загружаемых компонентов смеси. Учитывая найденную величину исключенного объема частицы, было определено число частиц, объем системы, приходящийся на одну частицу, и среднее расстояние между частицами, которое составило 0.22 мкм. Подчеркнем, что среднее расстояние между частицами в ОНГГ-Р (0.2 мкм) вполне согласуется с оценкой длины (0.3 мкм) полностью выпрямленного сегмента

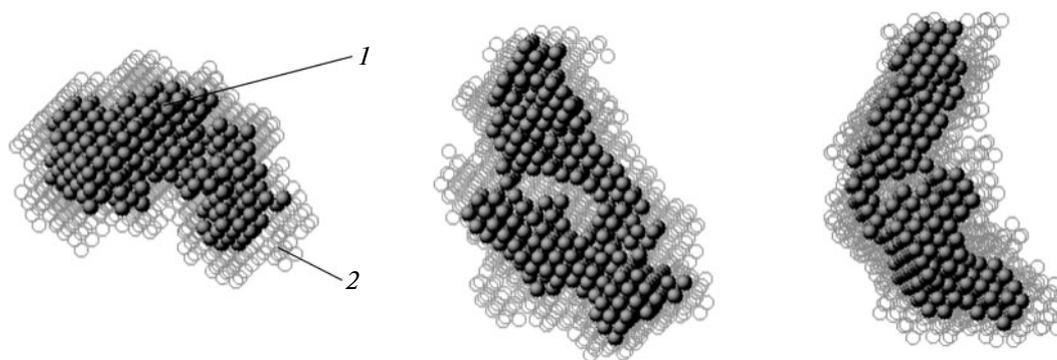


Рис. 7. Вид рассеивающих частиц в ОНГГ-Р в различных проекциях. Сплошные шары 1 отвечают “фильтрованным” структурам, контурными линиями 2 обозначены виртуальные атомы. Пояснения в тексте.

макромолекулы ПВКЛ между зацеплениями для того же образца ОНГГ ($M_c^{\text{эф}} = 3.44 \times 10^5$, табл. 2).

Выполненные исследования показывают, что ОНГГ на основе системы ПВКЛ–H₂O–ТМОС являются эластичными прочными гидрогелями, трехмерная сетка которых формируется за счет взаимодействия макромолекул ПВКЛ с наночастицами SiO₂ – продуктами гидролитической поликонденсации ТМОС. Выявленные закономерности, как и проведенные расчеты среднего расстояния между частицами кремнезема и $M_c^{\text{эф}}$, позволяют предложить следующую схему пространственного строения ОНГГ:

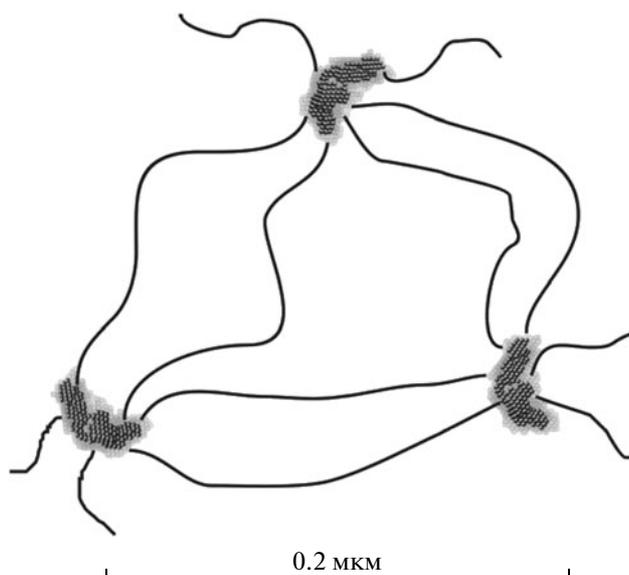


Схема учитывает, что скорость агрегации первичных частиц кремнезема существенно превосходит скорость прививки полимера на их поверхность. В противном случае получение столь редко сшитой сетки было бы невозможно. Окончательно сформированные наночастицы кремнезема имеют характерную вытянутую форму, построены из отдельных ультрадисперсных кластеров и являются типичными конденсационными структурами. Именно эти микрогелевые образования выполняют роль узлов сетки ОНГГ, связывая макромолекулы ПВКЛ между собой и в единый пространственный гель.

Параметры сетки и свойства ОНГГ зависят от концентрации и соотношения веществ предшественников (ПВКЛ и ТМОС), что позволяет получать ОНГГ с различными заданными характеристиками путем варьирования количества веществ в исходной системе. Можно полагать, что аналогичной структурой будут обладать ОНГГ на основе иных водорастворимых полимеров и неорганических наночастиц другой химической природы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галаев И.Ю.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
2. *Филиппова О.Е.* // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328.
3. *Лозинский В.И.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559.
4. *Soppimath K.S., Aminabhavi T.M., Dave A.M., Kumbar S.G., Rudzinski W.E.* // Drug Dev. Ind. Pharm. 2002. V. 28. № 8. P. 957.
5. *Kim Jung Ju, Park K.* // Smart Polymers in Bioprocessing and Bioprocessing / Ed. by I. Galaev, Bo Mattiasson. London; New York: Taylor and Francis, 2002. P. 140.
6. *Kopeček J., Yang J.* // Polym. Int. 2007. V. 56. P. 1078.
7. *Ребендер П.А.* Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979.
8. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. С. 595.
9. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
10. *Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 5. С. 542.
11. *Кирилина Ю.О., Бакеева И.В., Булычев Н.А., Зубов В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 4. С. 705.
12. *Аверочкина И.А., Паписов И.М., Матвиенко В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1986.
13. *Ермакова Л.Н., Фролов Ю.Г., Касакин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2328.
14. *Щипунов Ю.А., Кречетень А.В., Кудрявый В.Г., Топчиева И.Н.* // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 3. С. 421.
15. *Зубов В.П., Пашкин И.И., Богачев В.Ю., Богданец Л.И., Кириенко А.И., Савельев В.С., Семенова Г.К., Шевчук И.В., Бакеева И.В.* Пат. 2198685 Россия // Б.И. 2003. № 5. С. 28.
16. *Loos W., Werbrugge S., Goethals E.J., Du Prez F.E., Bakaeva I.V., Zubov V.P.* // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 1. P. 98.
17. *Кулагина Г.С., Герасимов В.К., Чалых А.Е.* // Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 2. С. 40.
18. *Кириш Ю.Э., Каранутадзе Т.М., Шумский В.И.* А.с. 1613446 СССР // Б.И. 1990. № 46. С. 96.
19. *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
20. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. М.: КолосС, 2007. С. 129.
21. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
22. *Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495.
23. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
24. *Svergun D.I.* // Biophys. J. 1999. V. 76. № 6. P. 2879.

25. *Volkov V.V., Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. Pt. 3. № 1. P. 860.
26. *Озерин А.Н., Музафаров А.М., Озерина Л.А., Заворотнюк Д.С., Мешков И.Б., Павлова-Веревкина О.Б., Бешенко М.А.* // Докл. РАН. 2006. Т. 411. № 1. С. 71.
27. *Озерин А.Н., Музафаров А.М., Куклин А.И., Исламов А.Х., Горделий В.И., Игнатъева Г.М., Мякушев В.Д., Озерина Л.А., Татаринова Е.А.* // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 4. С. 487.
28. *Ozerin A.N., Svergun D.I., Volkov V.V., Kuklin A.I., Gordelyi V.I., Islamov A.Kh., Ozerina L.A., Zavorotnyuk D.S.* // J. Appl. Cryst. 2005. V. 38. P. 996.
29. *Kozin M.B., Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 33.
30. *Konarev P.V., Petoukhov M.V., Svergun D.I.* // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 527.
31. *Martin J.E., Hurd A.J.* // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. P. 61.
32. *Porod G.* // Kolloid Z. 1951. B. 124. № 2. S. 83.

УДК 541.64:546.214

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОЗОНОСТОЙКОСТЬ ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

© 2010 г. Л. В. Соколова*, Е. В. Матухина**, Н. М. Ливанова***, В. А. Шершнеv*

* Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

** Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, ул. М. Пироговская, 1

*** Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.

Принята в печать 15.09.2009 г.

Проведен сравнительный анализ озоностойкости вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных эластомеров с одинаковой плотностью сеток, но с разным содержанием акрилонитрильных звеньев. Показана роль ориентации фрагментов цепей вулканизатов при реакции двойных связей с озоном.

Сравнительное изучение бутадиен-нитрильных эластомеров марок СКН и БНКС с одинаковым содержанием акрилонитрильных (АН) звеньев, проведенное с помощью РСА в больших углах [1], позволило обнаружить следующие особенности их структуры. Среднестатистические межмолекулярные расстояния L в этих сополимерах увеличиваются с ростом содержания АН-звеньев, особенно в БНКС, но нелинейно. При этом значения L в БНКС больше, чем в СКН с аналогичным содержанием АН-звеньев и ММ. Это возможно, если в макромолекулах БНКС последовательности чередующихся *транс*-1,4-звеньев бутадиена и АН-звеньев более длинные, чем в случае СКН. Последние наряду с микроблоками *транс*-1,4-звеньев бутадиена селективно сегрегируют в сополимерах, формируя два типа упорядоченных образований. Большое число небольших по размеру упорядоченных образований в СКН обуславливает меньшее разрыхление их неупорядоченной части в отличие от БНКС. Установленное с помощью РСА различие в структуре сополимеров должно существенно влиять на протекание различных химических реакций в них, и особенно в конденсированном состоянии.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение озоностойкости вулканизатов на основе этих эластомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные бутадиен-нитрильные эластомеры марок

СКН-18, СКН-26, СКН-40 и БНКС-18, БНКС-28, БНКС-40, содержащие соответственно 18, 26 (28) и 40 мас. % АН-звеньев. Изомерный состав бутадиеновой части сополимеров, согласно данным ИК-спектроскопии (таблица) [1], был не одинаковым. Наименьшее различие в изомерном составе бутадиеновой части характерно для СКН-18 и БНКС-18, наибольшее – для СКН-26 и БНКС-28. У эластомера БНКС-40 в отличие от СКН-40 более высокое содержание *транс*-1,4-звеньев. Все БНКС содержали не более 5 мас. % стеарата кальция, а все сополимеры – 0.35 мас. % ионола. Для сшивания макромолекул сополимеров применяли серосульфамидную вулканизирующую систему. Вулканизацию осуществляли в прессе при 170°C в течение 15 мин.

Дифрактограммы полимеров в малых и больших углах получали в режиме на пропускание на приборе ДРОН-3М (CuK_α -излучение, Ni-фильтр).

Озоностойкость вулканизатов сополимеров исследовали с помощью метода релаксации на-

Изомерный состав бутадиеновой части эластомеров [1]

Полимер	Содержание бутадиеновых звеньев, %		
	1,4- <i>транс</i>	1,2-звенья	1,4- <i>цис</i>
СКН-18	68.3	8.2	5.5
СКН-26	64.3	5.3	4.4
СКН-40	47.3	3.0	9.7
БНКС-18	67.3	6.7	8.0
БНКС-28	55.0	10.4	6.6
БНКС-40	55.8	2.6	1.6

E-mail: sokolova_mchti@mail.ru (Соколова Людмила Витальевна).

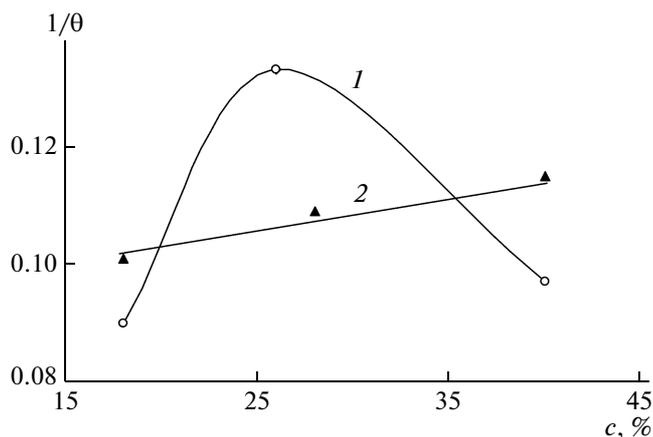


Рис. 1. Зависимость степени сшивания вулканизатов СКН (1) и БНКС (2) от содержания с АН-звеньев.

пряжений в озоносодержащей среде при концентрации озона 8.6×10^{-6} моль/л, 30°C , разной деформации растяжения на релаксметре ИХФ [2] и характеризовали величиной скорости ν релаксации напряжения на стационарном участке кривой спада усилия, следующим за участком высокой скорости релаксации, обусловленной сегментальной подвижностью цепей [2]. Стационарный участок отражает кинетику накопления разрывов макромолекул в вулканизате под действием озона [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявленное ранее различие в строении эластомеров СКН и БНКС проявляется, в частности, в неодинаковой зависимости степени сшивания вулканизатов на их основе от содержания АН-звеньев, определенной по равновесному набуханию в хлороформе [1]. Так, при использовании одной и той же рецептуры для плотности сеток БНКС характерна слабая линейная зависимость степени сшивания от содержания АН-звеньев в отличие от вулканизатов СКН. При этом плотность сеток вулканизатов БНКС ниже, чем вулканизатов СКН. Сшитые в аналогичных условиях эластомеры СКН имеют разную степень сшивания. Наиболее плотная сетка образуется в вулканизатах СКН-26. Эта особенность образования сеток химических связей в СКН соответствует данным диффузионного метода [4], согласно которому коэффициенты диффузии и равновесная растворимость некоторых пенетрантов в СКН-26 наибольшие в ряду СКН, что обусловлено повышенным содержанием изолированных АН-звеньев в его макромолекулах — звеньев, которые не смогли войти в состав упорядоченных образований, сформированных последовательностями чередующихся звеньев. Такие АН-звенья участвуют, в частности, в реакции сшивания макромолекул с

образованием поперечных связей С—С, что приводит к формированию более плотных сеток в случае СКН, и особенно СКН-26, в отличие от БНКС. Отмеченный характер зависимостей степени сшивания вулканизатов от содержания АН-звеньев в сополимерах сохраняется в целом и в случае использования рецептуры с большим содержанием оксида цинка — активатора вулканизации (5 мас. ч. вместо 4) (рис. 1). В этом случае степень сшивания БНКС повышается в большей степени, чем СКН, и для БНКС-18 и БНКС-40 становится несколько выше, чем для СКН с аналогичным содержанием АН-звеньев. Полученные зависимости (рис. 1) [1] и данные таблицы дают основание полагать, что плотность сеток вулканизатов определяется не столько составом сополимеров, сколько разной структурной организацией эластомеров [1].

В связи с этим далее будем рассматривать озоностойкость вулканизатов СКН и БНКС преимущественно с одинаковой плотностью химических сеток ($1/\theta = 0.13$). Небольшая степень сшивания вулканизатов выбрана с тем, чтобы можно было проследить влияние структуры вулканизатов на их озоностойкость.

Озоностойкость вулканизатов оценивали, начиная с относительного удлинения 30%. Эта деформация вулканизатов близка к критической, поскольку при ней наблюдается максимальная скорость деструкции макромолекул в результате реакции взаимодействия двойных связей эластомера с озоном [3]. При такой деформации озоностойкость вулканизатов СКН-18 выше, чем БНКС-18, а СКН-26 и СКН-40, наоборот, ниже, чем БНКС-28 и БНКС-40 соответственно при одинаковой плотности сеток (рис. 2). С ростом деформации озоностойкость вулканизатов сополимеров изменяется, согласно данным, приведенным на рис. 3. Однако эти зависимости имеют разный характер.

Наибольшая озоностойкость характерна для вулканизатов сополимеров с высоким содержанием АН-звеньев, и особенно БНКС-40 (рис. 2, 3), скорость озонной деструкции которых в ~ 1.2 раза ниже, чем СКН-40. Однако такое различие в озоностойкости наблюдается лишь при деформациях вулканизатов менее $\sim 50\%$. Озоностойкость вулканизатов БНКС-40 практически не зависит от степени деформации в интервале 50–150% в отличие от вулканизатов СКН-40, скорость озонной деструкции макромолекул которых с ростом удлинения (50–150%) уменьшается в 1.5 раза. В результате при удлинениях более 50% озоностойкость вулканизатов СКН-40 становится выше (в ~ 1.3 раза), чем вулканизатов БНКС-40. Интересно, что озоностойкость вулканизатов БНКС-40 с меньшей плотностью сеток ($1/\theta = 0.10$) также возрастает при таких удлинениях (50–150%) в ~ 1.5 раза (рис. 3а, кривая 3).

Столь существенное различие в озоностойкости вулканизатов БНКС-40 и СКН-40 при различных деформациях может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, неодинаковым изомерным составом бутадиеновой части сополимеров (таблица). Однако озоностойкость вулканизатов БНКС-40 при деформациях менее 50% выше, чем вулканизатов СКН-40, несмотря на более высокое содержание *транс*-1,4-звеньев бутадиена в макромолекулах первых, реакционная способность которых по отношению к озону при растягивающем напряжении выше, чем *цис*-1,4-звеньев [5]. Во-вторых, причиной неодинаковой озоностойкости вулканизатов на основе БНКС-40 и СКН-40 может быть их разная структурная организация [1]. В вулканизатах БНКС-40 поперечные химические связи распределены менее равномерно, чем в вулканизатах СКН-40, из-за большего размера упорядоченных образований в первых, согласно данным РСА [1]. Более гетерогенное распределение поперечных химических связей в БНКС-40 может влиять на развитие процесса ориентации фрагментов макроцепей при растяжении вулканизатов. Другими словами, при деформациях более 50% характер распределения и плотность химических сшивок могут определять озоностойкость вулканизатов.

Предположение о возможности влияния ориентационных процессов фрагментов макроцепей на озоностойкость вулканизатов было высказано, по-видимому, впервые в работе [6].

Для установления возможной причины неодинакового характера зависимостей скорости спада напряжения при удлинении вулканизатов сополимеров более 30% в атмосфере озона обратимся к данным РСА, полученным для изотропных ($\lambda = 0$) и растянутых образцов вулканизатов ($\lambda \sim 300\%$). Видно (рис. 4), что интенсивность меридионального аморфного рассеяния растянутых вулканизатов СКН-40 и БНКС-40 при одинаковой плотности сеток ($1/\theta = 0.13$) существенно меньше экваториального. При этом для вулканизатов БНКС-40 азимутальное перераспределение интенсивности аморфного рассеяния выражено заметно слабее.

О более высокой степени ориентации фрагментов цепей вулканизатов СКН-40 в отличие от вулканизатов БНКС-40 с той же плотностью сеток при одинаковом относительном удлинении ($\sim 300\%$) свидетельствует также характер азимутального перераспределения интенсивности рефлексов оксида цинка, использованного при вулканизации эластомеров в качестве активатора этого процесса (рис. 4).

Известно [7], что кристаллический оксид цинка характеризуется гексагональной упаковкой с параметрами $a = 3.25 \text{ \AA}$ и $c = 5.21 \text{ \AA}$. В области $2\theta = 30\text{--}40^\circ$ на дифрактограммах проявляются три рефлекса оксида цинка при $2\theta = 31.78^\circ$,

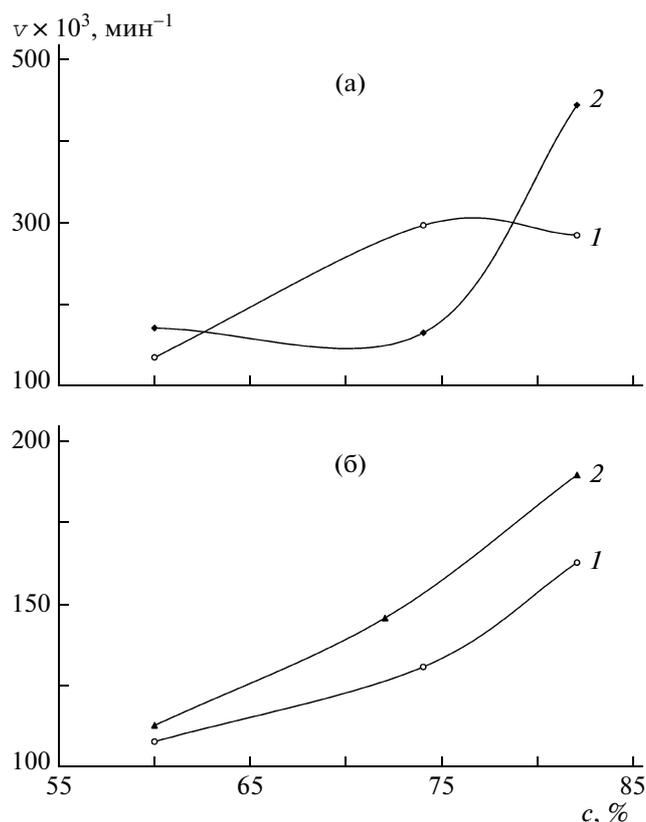


Рис. 2. Зависимости скорости спада напряжения в вулканизатах СКН (1) и БНКС (2) при удлинении 30 (а) и 70% (б) от общего содержания бутадиеновых звеньев. Плотность сеток вулканизатов одинаковая ($1/\theta = 0.13$).

34.46° , 36.29° , которые являются отражениями (100), (002) и (101) соответственно. Интенсивность этих рефлексов для изотропных вулканизатов соотносится как 70 : 50 : 100, что соответствует данным работы [7]. Для растянутых вулканизатов наблюдается азимутальное перераспределение интенсивности указанных рефлексов. На меридиональной дифрактограмме возрастает интенсивность рефлекса (002) и заметно уменьшается интенсивность рефлекса (100). В экваториальном направлении проявляется противоположный характер перераспределения интенсивности рефлексов. Таким образом, можно говорить о преимущественной ориентации оси c кристаллитов оксида цинка вдоль оси растяжения вулканизатов. В случае вулканизатов СКН-40 степень азимутального перераспределения интенсивности рефлексов (100) и (002) оксида цинка существенно больше, что подтверждает положение о более высокой степени ориентации его фрагментов проходных цепей в отличие от вулканизатов БНКС-40 с той же плотностью сеток ($1/\theta = 0.13$).

На дифрактограммах вулканизатов БНКС-40 с меньшей степенью сшивания ($1/\theta = 0.10$) также

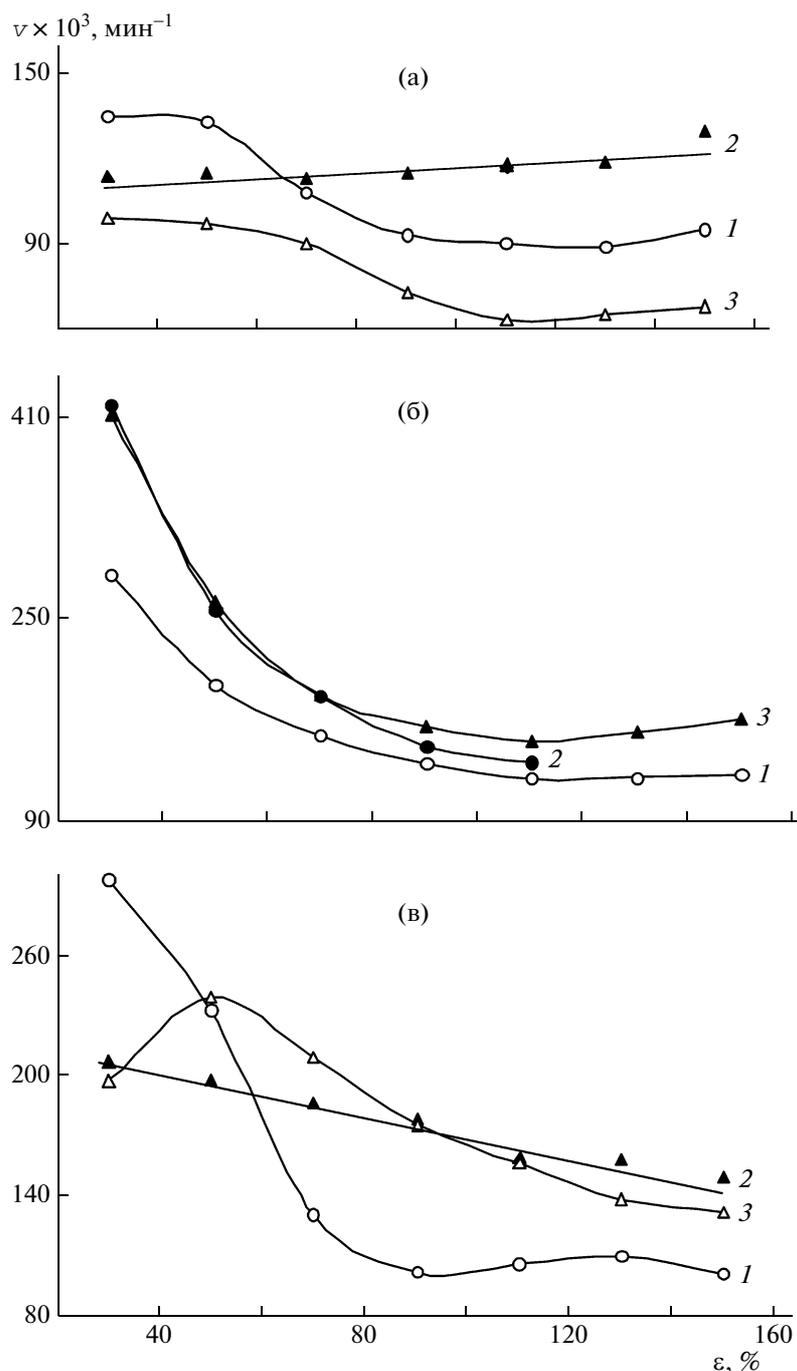


Рис. 3. Зависимости скорости спада напряжения из-за озонной деструкции макромолекул при растяжении вулканизатов СКН-40 (1) и БНКС-40 (2, 3) (а), СКН-18 (1, 2) и БНКС-18 (3) (б), а также СКН-26 (1) и БНКС-28 (2, 3) (в). а, в: $1/\theta = 0.13$ (1, 2) и 0.10 (3); б: $1/\theta = 0.13$ (1, 3) и 0.10 (2).

видно азимутальное перераспределения интенсивности рефлексов кристаллического оксида цинка (рис. 4). Однако на его меридиональной дифрактограмме интенсивность рефлекса (002) существенно больше, а интенсивность рефлекса (100), наоборот, заметно меньше, чем на соответствующих дифрактограммах вулканизатов БНКС-40 с более высокой плотностью сеток. Последнее находит от-

ражение и в характере изменения интенсивности малоугловых рефлексов стеарата кальция, присутствующего в эластомерах БНКС в силу особенностей их эмульсионной полимеризации.

Стеарат кальция в эластомерах БНКС находится в ЖК-состоянии (согласно ранее полученным данным РСА [8]). При растяжении вулканизатов с небольшой плотностью сеток наиболее

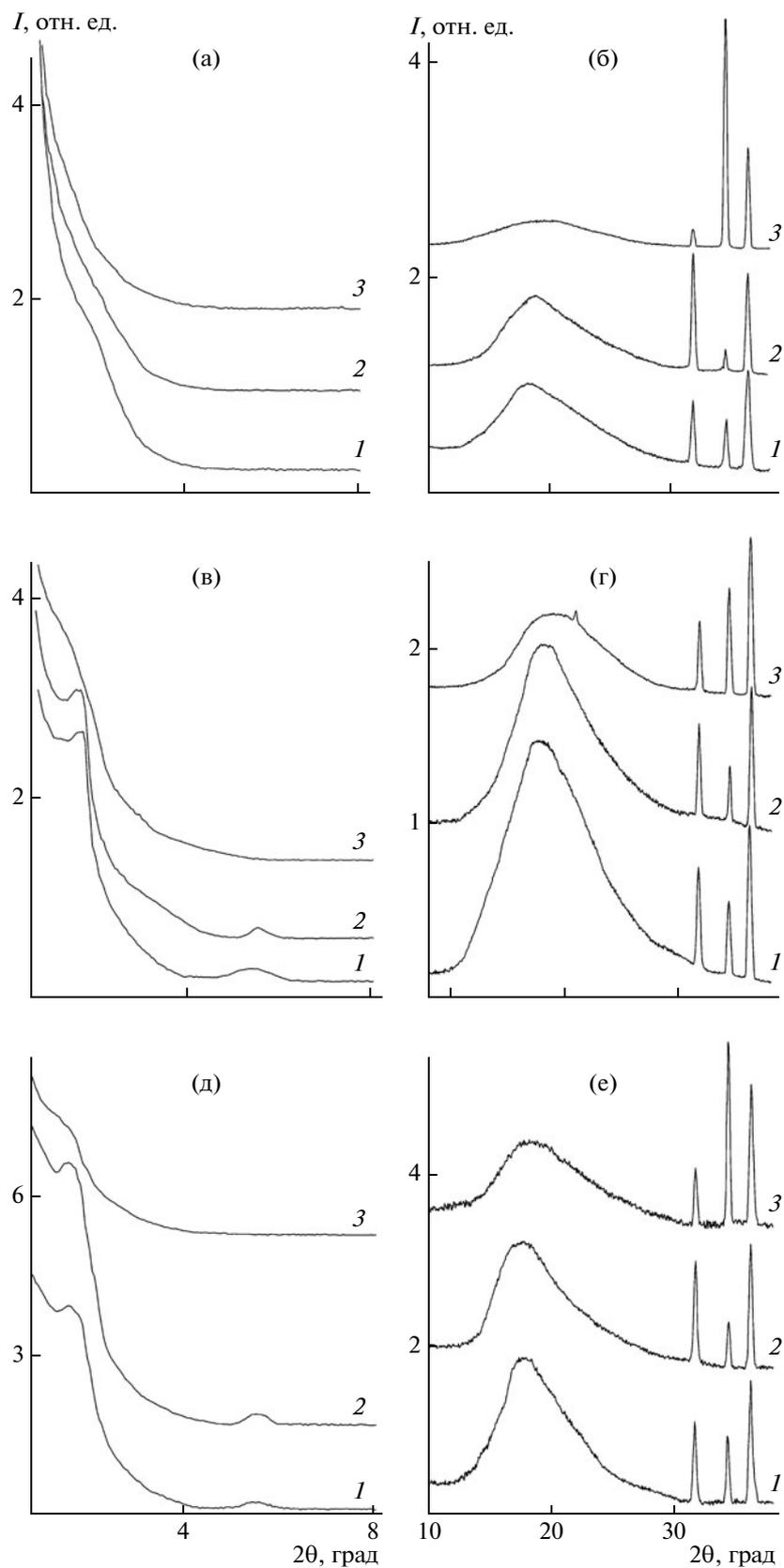


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм в малых (а, в, д) и больших углах (б, г, е) изотропных (1) и растянутых вулканизатов СКН-40 (а, б) и БНС-40 (в–е): 2 – экваториальные, 3 – меридиональные. Степень сшивания вулканизатов сополимеров: $1/\theta = 0.13$ (а–г) и 0.10 (д, е).

интенсивные малоугловые рефлексы стеарата кальция при $2\theta = 1.8^\circ$ и 5.5° сохраняются на экваториальной дифрактограмме, но отсутствуют на меридиональной. Это указывает на участие ЖК-структуры стеарата кальция в ориентационном процессе фрагментов цепей вулканизата. В случае вулканизатов БНКС-40 с большей плотностью сеток малоугловые рефлексы ЖК-структуры стеарата кальция на экваториальных дифрактограммах более слабые (рис. 4б и 4в). Другими словами, степень ориентации фрагментов макромолекул БНКС-40 уменьшается с ростом плотности сеток химических связей в исследованном интервале.

Приведенные данные РСА свидетельствуют о большей степени ориентации фрагментов макроцепей в вулканизатах СКН-40 по сравнению с вулканизатами БНКС-40 с одинаково высокой степенью сшивания ($1/\theta = 0.13$). Эта особенность, скорее всего, связана с различием в структурной организации сополимеров. Действительно, в силу большей длины последовательностей чередующихся звеньев в БНКС происходит их более полное селективное сегрегирование. В связи с этим неупорядоченная часть структуры полимера обеднена изолированными АН-звеньями в отличие от СКН, что может отрицательно сказываться не только на реакции сшивания, но и на процессе ориентации фрагментов цепей вулканизатов. При этом определенный вклад в понижение способности фрагментов цепей ориентироваться может вносить и ЖК-фаза стеарата кальция, наличие которой приводит к сужению спектра времен релаксации эластомеров БНКС [8]. В случае вулканизатов СКН-40 большое число небольших по размеру упорядоченных образований и большее число изолированных АН-звеньев облегчают процесс ориентации фрагментов их цепей.

Следует отметить еще одну важную особенность дифрактограмм вулканизатов на основе СКН: на них отсутствуют малоугловые рефлексы как для изотропных, так и для растянутых (рис. 4а). Это означает, что стеариновая кислота, используемая при вулканизации, ни сама, ни с оксидом цинка, ни со стеаратом цинка, образующимся в ходе процесса, не формирует ЖК-структур, как это принято считать в настоящее время [9].

Подтверждением наличия структурной организации в БНКС служит неодинаковое изменение интенсивности рефлекса при 1.8° ЖК-структуры стеарата кальция при термообработке. Так, после нагревания при 150°C в течение 15 мин в прессе (т.е. вблизи температуры вулканизации) интенсивность этого рефлекса увеличивается на $\sim 60\%$ в случае БНКС-40, но уменьшается на $\sim 20\%$ в случае БНКС-18 по сравнению с таковой на дифрактограммах исходных эластомеров (рис. 5).

Очевидно, такая термообработка сополимеров способствует увеличению степени сегрегирования последовательностей чередующихся звеньев благодаря полному распаду в области $\sim 120^\circ\text{C}$ упорядоченных образований, сформированных микроблоками *транс*-1,4-звеньев бутадиена, согласно данным ИК-спектроскопии и диффузионного метода [10]. Соответственно при последующем охлаждении полученного вулканизата упорядоченные образования микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена восстанавливаются, но в большей степени в БНКС-18 в отличие от БНКС-40 в силу более высокого содержания таких звеньев и меньших стерических препятствий со стороны упорядоченных образований чередующихся звеньев. В связи с этим ЖК-структура стеарата кальция частично распадается в БНКС-18, но увеличивается в БНКС-40. Другими словами, ЖК-фаза стеарата кальция является хорошим зондом неоднородной структуры эластомеров. Отжиг эластомеров сопровождается также смещением углового положения максимума аморфного гало: от 18.7° до 19.5° для БНКС-18, $18.2^\circ \rightarrow 19.0^\circ$ для БНКС-26 и от 17.8° до 18.2° для БНКС-40, что свидетельствует об уменьшении значений L , т.е. об увеличении плотности упаковки макромолекул вследствие изменения структурной организации несмотря на высокую температуру термообработки (150°C).

Важно подчеркнуть, что на дифрактограммах вулканизатов БНКС (рис. 4, 6) интенсивность рефлексов стеарата кальция существенно ниже, чем на дифрактограммах исходных эластомеров (рис. 5). Это указывает на возрастание плотности упаковки фрагментов цепей вследствие образования сетки поперечных химических связей. Действительно, угловое положение максимума аморфного гало сместилось на дифрактограммах вулканизатов к большим значениям [8].

При деформациях менее 50%, когда ориентационные процессы еще невелики, озоностойкость вулканизатов, содержащих 40% АН-звеньев, определяется, по-видимому, химическим строением макромолекул сополимеров. Как отмечалось выше, макромолекулы БНКС-40 имеют более длинные последовательности чередующихся звеньев, чем СКН-40, и формируют большие по размеру плотно упакованные упорядоченные образования, недоступные для молекул озона с большим молярным объемом. Макромолекулы СКН-40, наоборот, более дефектные по строению (таблица), формируют упорядоченные образования меньшего размера и соответственно подвержены действию озона в большей степени. Как следствие, озоностойкость вулканизатов БНКС-40 в ~ 1.2 раза выше, чем вулканизатов СКН-40, но лишь при удлинениях менее 50%.

Чтобы уточнить роль структурной организации эластомеров и изолированных АН-звеньев в

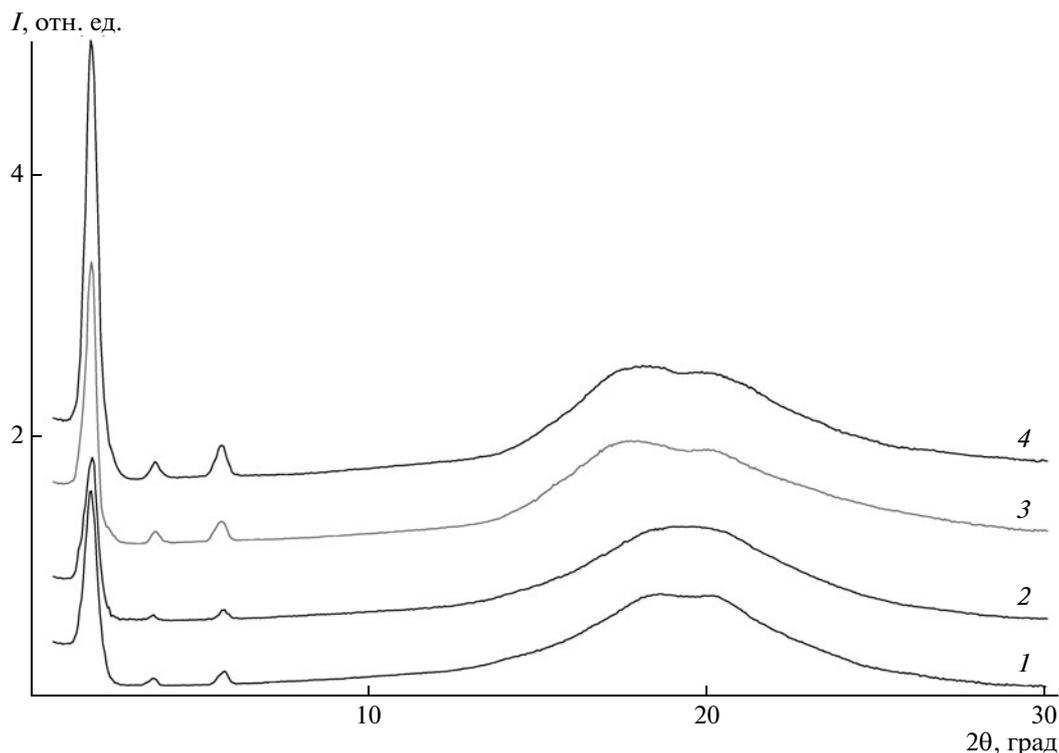


Рис. 5. Дифрактограммы БНКС-18 (1, 2) и БНКС-40 (3, 4) при комнатной температуре (1, 3) и после нагревания в прессе при 150°C в течение 15 мин (2, 4).

ориентационном процессе фрагментов макроцепей при растяжении вулканизатов, рассмотрим кривые скорости спада напряжения в вулканизатах СКН-18 и БНКС-18, бутадиеновая часть в которых различается незначительно (таблица).

При низком содержании АН-звеньев (18 мас. %) у вулканизатов на основе эластомеров обеих марок с одинаковой плотностью сеток ($1/\theta = 0.13$) в озоносодержащей среде резко снижается скорость релаксации напряжений ν вследствие деструкции цепей с ростом деформации растяжения до постоянной величины при $\varepsilon = 110\%$. При удлинении 30% скорость ν вулканизатов СКН-18 в ~ 1.5 раза выше, чем вулканизатов БНКС-18 (рис. 2, 3). С повышением степени растяжения скорость ν вулканизатов БНКС-18 возрастает в большей степени (в 2.6 раза), чем вулканизатов СКН-18 (в 2.4 раза).

Уменьшение плотности сеток вулканизатов СКН-18 и БНКС-18 неодинаково влияет на их озоностойкость. Так, при удлинении 30% озоностойкость менее сшитых вулканизатов СКН-18 ($1/\theta = 0.10$) в 1.5 раза ниже и удовлетворительно совпадает с таковой в случае более густо сшитых вулканизатов БНКС-18 (рис. 3б). При удлинении порядка 30–90% скорость спада напряжения из-за озонной деструкции макромолекул СКН-18 возрастает в ~ 1.3 раза по сравнению с более плотно сшитыми вулканизатами. Уменьшение степе-

ни сшивания вулканизатов БНКС-18 в отличие от вулканизатов СКН-18 отражается лишь на скорости спада напряжения вследствие озонной деструкции макромолекул. Последняя уменьшается, особенно при удлинениях 50–90%.

Обнаруженное различие в озоностойкости вулканизатов СКН-18 и БНКС-18 с одинаковой плотностью сеток при удлинении 30% может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, это, возможно, оказывается проявлением небольшой разницы в содержании *цис*-1,4-звеньев бутадиена: 8.0 мас. % в БНКС-18 вместо 5.5 мас. % в случае СКН-18 при практически одинаковом содержании *транс*-1,4-звеньев бутадиена (таблица). Однако повышенное содержание менее активных в реакции с озоном в напряженном состоянии *цис*-1,4-звеньев бутадиена (чем *транс*-1,4-звеньев бутадиена [5]) должно обеспечить более высокую озоностойкость БНКС-18, а не СКН-18, как это наблюдается. Второй причиной может быть различие в структурной организации эластомеров, установленное с помощью РСА [1]. Действительно, важной особенностью вулканизатов СКН-18 является рост их озоностойкости с увеличением степени сшивания в отличие от вулканизатов БНКС-18. Это указывает на доминирующую роль характера распределения и количества поперечных химических связей в ориентаци-

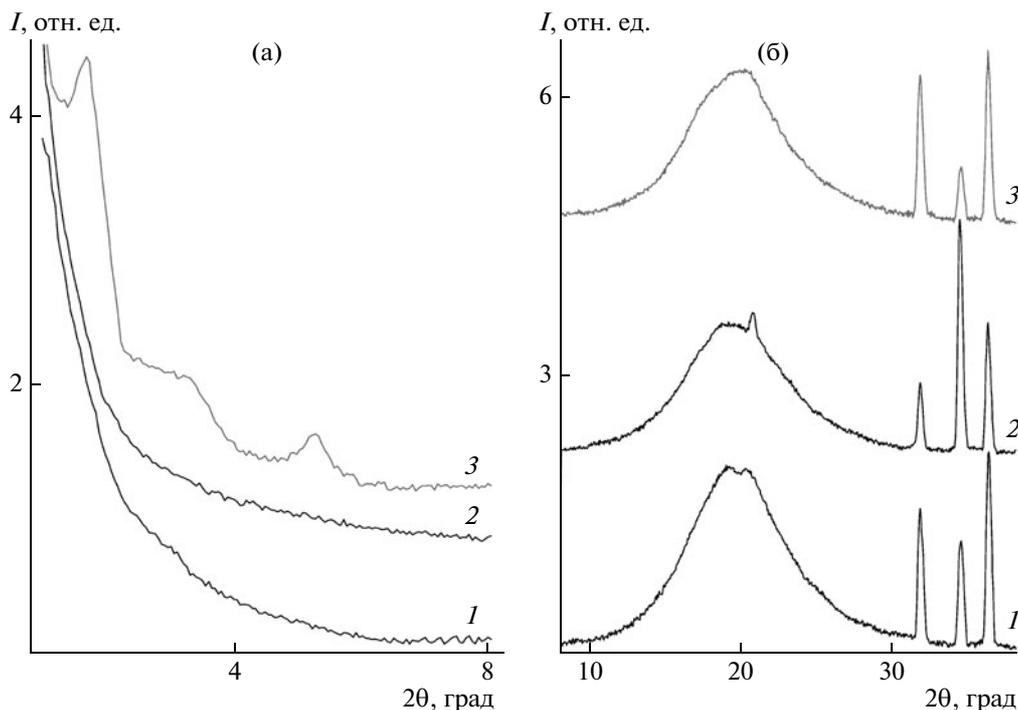


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм в малых (а) и больших углах (б) изотропного (1) и растянутого вулканизата БНКС-18 ($1/\theta = 0.10$; $\lambda \sim 300\%$): 2 – меридиональная, 3 – экваториальная.

онном процессе при деформации этих вулканизатов в атмосфере озона.

В СКН-18 упорядоченные образования меньше по размеру, чем в БНКС-18, благодаря более коротким последовательностям чередующихся звеньев в макромолекулах первого [1]. Следовательно, вулканизаты БНКС-18 отличаются от вулканизатов СКН-18 более высокой концентрацией поперечных химических связей в небольших микрообъемах неупорядоченной части эластомеров при одинаковой плотности сеток. Более гетерогенный характер распределения химических сшивок в вулканизатах БНКС-18, чем в вулканизатах СКН-18, создает стерические препятствия развитию ориентационного процесса фрагментов проходных макроцепей при растяжении их, о чем свидетельствуют данные РСА (рис. 6). Азимутальное перераспределение интенсивности рефлексов кристаллического оксида цинка на дифрактограммах растянутых вулканизатов БНКС-18 даже с небольшой плотностью сетки заметно больше, чем на соответствующих дифрактограммах вулканизатов БНКС-40 с аналогичной плотностью сетки (рис. 6 и 4в). В ориентации фрагментов проходных макроцепей вулканизата БНКС-18 участвует и ЖК-фаза стеарата кальция. На экваториальной дифрактограмме вулканизата БНКС-18 присутствуют интенсивные рефлексы ЖК-фазы стеарата кальция (1.8° и 5.5°), а его ре-

флекс при 20.1° , наоборот, на меридиональной дифрактограмме (рис. 4, 6).

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что ориентационный процесс в вулканизатах БНКС-18 даже с небольшой степенью сшивания выражен более ярко, чем в случае вулканизатов БНКС-40, но менее ярко, чем в случае СКН-18 с аналогичной плотностью сеток. Причина этого различия, очевидно, состоит в структурной организации эластомеров: размере и количестве упорядоченных образований и соответственно в меньшей доле изолированных АН-звеньев в первых. Повышенное содержание изолированных АН-звеньев в СКН-18 и большое число небольших по размеру упорядоченных образований делают возможным проявление ориентационных процессов уже при удлинении вулканизатов 30% в отличие от БНКС-18, обеспечивая их повышенную озоностойкость, при мало отличающемся содержании *транс*-1,4-звеньев бутадиена (таблица).

Характер зависимостей спада напряжения из-за озонной деструкции макромолекул с ростом степени растяжения резко изменяется при переходе к вулканизатам СКН-26 и БНКС-28. Так, в случае вулканизатов СКН-26 ориентационные процессы, приводящие к увеличению скорости спада напряжения, ярко выражены и благодаря этому их озоностойкость возрастает в ~ 3 раза

с увеличением степени растяжения до 90% (рис. 3в).

Тем не менее при удлинении 30% озоностойкость вулканизатов БНКС-28 выше, чем вулканизатов СКН-26, в ~1.5 раза, но с увеличением степени деформирования озоностойкость вулканизатов БНКС-28 становится существенно ниже и повышается незначительно по сравнению с озоностойкостью вулканизатов СКН-26. По-видимому, причина этого заключается в том, что ориентационные процессы в случае вулканизатов БНКС-28 выражены слабее, чем в случае вулканизатов СКН-26. Действительно, уменьшение степени сшивания вулканизатов БНКС-28 приводит к проявлению ориентационных процессов (рис. 2). Однако напряжение из-за озонной деструкции макромолекул вулканизата БНКС-28 в данном случае падает лишь в 1.7 раза в отличие от трехкратного падения для вулканизатов СКН-26 даже с более высокой плотностью сетки (рис. 2). Следует подчеркнуть, что это происходит несмотря на более благоприятный для реакции озонирования изомерный состав бутадиеновой части СКН-26 по сравнению с БНКС-28 (таблица).

Таким образом, в рассмотренном ряду вулканизатов с одинаковой плотностью сетки вулканизаты на основе СКН-26 отличаются наибольшим увеличением озоностойкости при растяжении (рис. 2, 3), что обусловлено повышенным содержанием изолированных АН-звеньев в неупорядоченной части материала. В целом особенности изменения озоностойкости вулканизатов СКН-26 и БНКС-28 с ростом степени удлинения подтверждают выдвинутое выше предположение об определяющей роли характера распределения и количества поперечных химических связей в процессе ориентации фрагментов макроцепей в них, которые обусловлены структурной организацией эластомеров. При деформации 30% повышенная озоностойкость вулканизатов БНКС-28 по сравнению с вулканизатами СКН-26 объясняется, как и в случае вулканизатов БНКС-40 и СКН-40, неодинаковым строением их макромолекул (согласно данным РСА [1]).

О разном характере распределения химических поперечных связей в вулканизатах свидетельствует зависимость их относительного удлинения при разрыве от содержания АН-звеньев (рис. 7). При одинаковой плотности сеток относительное удлинение при разрыве для вулканизатов СКН-18 и БНКС-18 в ~2 раза меньше, чем для вулканизатов СКН-40 и БНКС-40. Очевидно, во время вулканизации, когда упорядоченные образования микроблоков *транс*-1,4-звеньев бутадиена отсутствуют, в первых поперечные химические связи распределяются менее гетерогенно, чем во вторых, и особенно в случае СКН-18, что обуславливает существенное различие в эластичности вулканизатов.

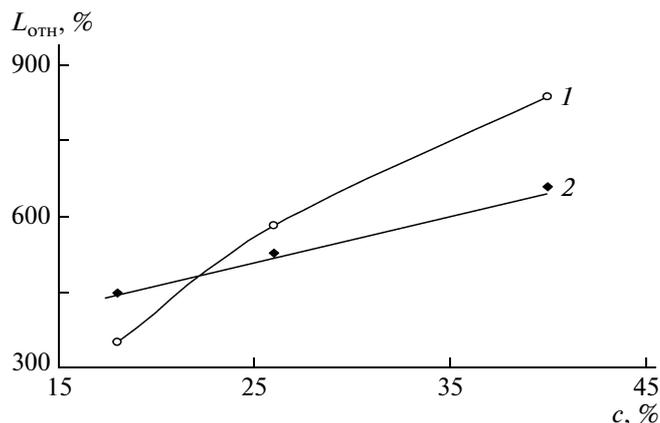


Рис. 7. Влияние содержания АН-звеньев на относительное удлинение при разрыве вулканизатов на основе СКН (1) и БНКС (2) с одинаковой плотностью сеток $1/\theta = 0.13$.

Следовательно, с ростом содержания бутадиеновых звеньев в сополимерах озоностойкость вулканизатов на их основе существенно снижается во всем рассмотренном интервале относительных удлинений, и особенно в случае БНКС (рис. 2, 3). Однако эти зависимости для вулканизатов СКН и БНКС различны, что нельзя однозначно связать с неодинаковым содержанием *транс*-1,4-звеньев бутадиена, как наиболее реакционноспособных при взаимодействии с озоном (по мнению авторов [5]). Более того, имеет место инверсия зависимости скорости спада напряжения из-за озонной деструкции от общего содержания бутадиеновых звеньев для вулканизатов СКН при удлинении 30 и 70% (рис. 2). Это четко указывает на определяющее влияние ориентации фрагментов макромолекул в вулканизатах на их озоностойкость при удлинении больше 50%. В случае вулканизатов СКН, согласно приведенным данным РСА, ориентация выражена ярче, чем для вулканизатов БНКС, и озоностойкость их возрастает с увеличением деформации растяжения. При этом спад напряжения из-за озонной деструкции макромолекул при растяжении вулканизатов СКН изменяется экстремально в зависимости от содержания АН-звеньев: в 2.3 раза для СКН-18, в 2.9 раза для СКН-26 и в 1.5 раза для СКН-40. Последнее обусловлено неодинаковой структурной организацией эластомеров: размером и содержанием упорядоченных образований двух типов и соответственно неодинаковым характером распределения и количеством химических поперечных связей в неупорядоченных микрообъемах вулканизатов при одинаковых плотностях сеток.

Влияние ориентации фрагментов цепей на реакцию двойных связей эластомеров с озоном проявляется уже при небольших степенях растяжения вулканизатов (~30%), и особенно в случае

СКН-18. Это указывает на высокую степень их упорядоченности, по крайней мере для рассмотренных плотностей сеток. В случае вулканизатов на основе БНКС с ростом содержания АН-звеньев ориентационные процессы фрагментов цепей, приводящие к увеличению озоностойкости вулканизатов, наоборот, постепенно становятся невозможными при удлинении более 50%. Последнее в первую очередь определяется более гетерогенным характером распределения поперечных химических связей в объеме вулканизатов в силу особенностей их структурной организации. При этом возможно влияние ЖК-фазы стеарата кальция, которая, согласно данным РСА, вовлекается в ориентационный процесс фрагментов цепей вулканизатов. ЖК-фаза, выступая в роли своеобразного структурного пластификатора, обуславливает существенное сужение спектра времен релаксации эластомеров БНКС, что проявляется, в частности, в их более низкой температуре текучести по сравнению с СКН с такой же ММ [1]. Однако для установления роли ЖК-фазы стеарата кальция в ориентационном процессе фрагментов цепей вулканизатов БНКС требуются дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколова Л.В., Матухина Е.В. // Сб. статей "Структура и динамика молекулярных систем". М.: ИФХ РАН, 2008. Вып. XV. Т. 1. С. 105.
2. Крисяк Б.Э., Попов А.А., Ливанова Н.М., Фармаковская М.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 102.
3. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974.
4. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 314.
5. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
6. Зуев Ю.Ф. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972.
7. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1963.
8. Соколова Л.В., Матухина Е.В. // Тез. докл. XV Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: 2008. С. 140.
9. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. Л.: Химия, 1981.
10. Соколова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 999.

УДК 541.64:536.7:546.73

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ(МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА-СО-АЛЛИЛМЕТАКРИЛАТА) И СОПОЛИМЕРА-АНАЛОГА, НЕ СОДЕРЖАЩЕГО C₆₀¹

© 2010 г. Н. Н. Смирнова*, И. Е. Боронина*, А. В. Маркин*,
Р. Х. Юмагулова**, С. В. Колесов**

* Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5

** Учреждение Российской академии наук Институт органической химии
Уфимского научного центра РАН
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 13.05.2009 г.
Принята в печать 23.09.2009 г.

Изучена теплоемкость фуллеренсодержащего поли(метилметакрилата-со-аллилметакрилата) и сополимера аналогичного состава, не содержащего C₆₀, в диапазоне температур 8–(350–450) К методами высокоточной адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены термодинамические характеристики расстеклования, стандартные термодинамические функции и области термической устойчивости образцов. Рассчитана фрактальная размерность и сделано заключение о топологической структуре сополимеров. Исследовано влияние C₆₀ на термодинамические свойства сополимера.

ВВЕДЕНИЕ

ПММА известен благодаря своим ценным свойствам, таким как прочность, оптическая прозрачность, устойчивость к фотостарению. Он используется в качестве небьющегося заменителя стекла, оптически прозрачных сред и в производстве акриловых красок. Поскольку ПММА не растворим в воде, для создания его водной суспензии требуется введение добавок в систему. В связи с этим работы по модифицированию ПММА и совместной полимеризации его с другими мономерами актуальны и в настоящее время [1–5]. Полимеризация смесей двух и более мономеров дает возможность получать композиционные материалы с требуемыми свойствами, чего нельзя добиться при гомополимеризации.

Перспективность применения виниловых сополимеров, содержащих аллильные звенья, связана с их физическими и электрическими свойствами. Даже незначительные добавки аллилсодержащих соединений к виниловым мономерам

заметно улучшают характеристики получаемых материалов.

Относительно недавно [6] появился новый способ модификации полимеров с использованием фуллерена C₆₀. Фуллеренсодержащие полимеры представляют собой перспективные соединения и активно исследуются [7–14] благодаря сочетанию свойств исходного полимера и фуллерена C₆₀.

С целью увеличения выхода растворимого полимера при полимеризации виниловых мономеров, содержащих аллильную боковую группу, вводят фуллерен C₆₀ [12–14].

Однако, несмотря на относительно большое количество работ по синтезу фуллеренсодержащих полимеров, их термодинамические свойства практически не изучались. Следует отметить необходимость этих данных в расчетах термодинамических характеристик реакций с их участием, например, для оптимизации процессов их химической модификации, а также для оценки степени и характера влияния фуллерена C₆₀ при введении его в полимер.

Ранее нами [10, 11] были изучены некоторые представители фуллеренсодержащих полимеров. Настоящая работа представляет собой продолжение исследования стандартных термодинамических свойств фуллеренсодержащих полимеров по

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00214 а и 07-03-00272 а).

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru (Смирнова Наталья Николаевна).

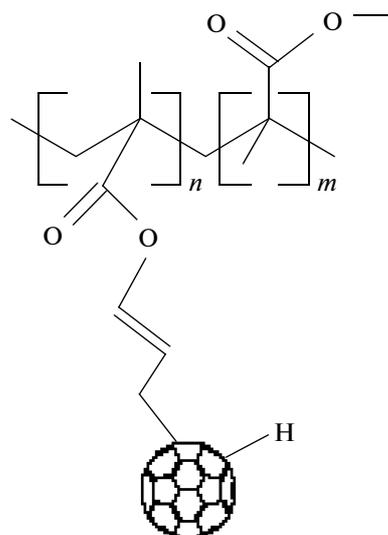
данным калориметрии. Цель работы – калориметрическое изучение температурной зависимости изобарной теплоемкости образцов фуллеренсодержащего поли(метилметакрилата-со-аллилметакрилата) (I) и поли(метилметакрилата-со-аллилметакрилата) (II) в области 8–(350–450) К, выявление возможных физических превращений при их нагревании и охлаждении, определение и физико-химическая интерпретация их термодинамических характеристик, расчет по полученным данным стандартных термодинамических функций в интервале от $T \rightarrow 0$ до (350–425) К, определение фрактальной размерности D и установление типа топологии структуры, сравнение термодинамических свойств данных образцов и изученного ранее атактического ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученных образцов

Исходный сополимер метилметакрилата (ММА) и аллилметакрилата (АМА) II получали методом радикальной сополимеризации ММА и АМА в массе при 333 К в присутствии пероксида бензоила [12]. С помощью ЯМР-спектроскопии было установлено, что сополимеризация АМА с ММА протекает по винильной группе мономеров. Исследованный образец фуллеренсодержащего сополимера I синтезировали взаимодействием II с фуллеритом C_{60} , растворенным в *o*-дихлорбензоле [12]. Макромолекулы фуллеренсодержащего образца представляли собой молекулы C_{60} , ковалентно связанные с боковы-

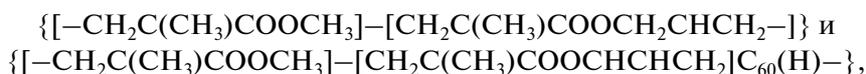
ми группами АМА, входящего в состав сополимера:



Отсутствие свободного фуллерена в соединении I подтверждено методом УФ-спектроскопии [12] и калориметрическими исследованиями настоящей работы.

При полимеризации реакционной смеси, состоящей из 90 мол. % ММА, 10 мол. % АМА и 0.095 мол. % C_{60} , получили продукт, в котором на одну молекулу фуллерена C_{60} приходится 245 звеньев ММА и 76 звеньев АМА, что составляет 75.80 мол. % ММА, 23.89 мол. % АМА и 0.31 мол. % C_{60} . Этот сополимер имеет следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_w = 35 \times 10^3$, $M_n = 16 \times 10^3$. Сополимер II содержал 70 мол. % ММА и 30 мол. % АМА.

По полученным калориметрическим данным определили, что образцы I и II являются аморфными во всей изученной области температур и содержат повторяющиеся мономерные звенья сополимеров



брутто-формулы звеньев $C_{5.6}H_{8.6}O_2$ и $C_{5.65}H_{8.22}O_2$ с $M = 107.93$ и 108.26 соответственно. Все последующие расчеты, как это принято, сделаны на указанные условные моли повторяющихся мономерных звеньев.

Аппаратура и методика измерений

Для изучения температурных зависимостей теплоемкостей образцов I и II в области 8–370 К применяли теплофизическую полностью автоматизированную установку БКТ-3 – адиабатический вакуумный калориметр, сконструированный и изготовленный в Акционерном обществе

закрытого типа “Термис” (пос. Менделеево Московской области). Конструкция калориметра и методика работы приведены в работах [15, 16]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли измерениями C_p° эталонных образцов особо чистой меди, корунда и бензойной кислоты марки К-2 [17]. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать значения C_p° веществ с погрешностью $\pm 2\%$ до 15 К, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–40 К и $\pm 0.2\%$ в диапазоне 40–370 К.

В области 330–450 К для изучения зависимостей $C_p^\circ = f(T)$ и температур превращений образца I

использовали дифференциальный сканирующий калориметр, работающий по принципу тройного теплового моста (АДКТТМ) [18, 19]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет определять C_p° веществ с погрешностью $\pm 1.5\%$ во всем интервале температур, температур превращений – с погрешностью не более ± 0.5 К. Измерения выполняли при средней скорости сканирования 1.5 град/мин.

Методики подготовки образцов к калориметрическому эксперименту и последующих измерений были аналогичны описанным в наших работах [10, 11]. Здесь лишь отметим, что для каждого образца проводили две серии измерений C_p° в БКТ и две серии измерений в АДКТТМ. В калориметрические ампулы загружали ~ 0.2 г вещества.

Исследование термических и теплофизических свойств образца II в области 270–450 К осуществляли с использованием дифференциально сканирующего калориметра DSC204F1 производства фирмы “Netzsch Gerätebau” (Германия). Методика измерений описана в Netzsch software Proteus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость

На рис. 1 представлены экспериментальные точки C_p° и сглаженные кривые для сополимеров I (кривая 1) в области 8–450 К и II (кривая 2) в области 8–350 К и, для сравнения, теплоемкость атактического ПММА [20]. Видно, что в температурном интервале 360–400 К для образца I проявляется расстеклование (участок *БВ*). В изученной области для образца II теплоемкость плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей. Из рис. 1 также следует, что на кривой теплоемкости фуллеренсодержащего сополимера отсутствуют характерные для исходного фуллерита C_{60} [21] физические превращения. Учитывая значения термодинамических характеристик физических превращений и погрешность определения C_p° , можно заключить, что C_{60} в свободном виде в образце отсутствует.

Теплоемкость изученных образцов I и II в стеклообразном состоянии, как и для атактического ПММА [20], плавно увеличивается с повышением температуры. При этом в области 80–200 К зависимость C_p° от температуры для сравниваемых объектов носит линейный характер, что характерно для полимеров цепочечного строения [20, 22, 23].

В диапазоне 8–350 К величина C_p° сополимера I на 2–10% меньше, чем сополимера II, что обусловлено влиянием фуллерена C_{60} [21] на теплоемкость сополимера. Теплоемкость атактического ПММА [20] во всем интервале температур значительно меньше теплоемкости изученных сополимеров. Это вполне объяснимо достаточно большим содержанием аллилметакрилата в составе сополимеров II.

Как видно на рис. 1, в высокоэластическом состоянии теплоемкость сополимера I начинает резко увеличиваться с ростом температуры (участок *ГД*). При последующем охлаждении до температуры ниже T_c° и повторном измерении его температурная зависимость теплоемкости не воспроизводилась. Следует отметить, что после калориметрического эксперимента окраска фуллеренсодержащего образца изменилась с серого на коричневый, а масса навески уменьшилась на 37%. Ясно, что с температуры, соответствующей точке *Г*, начинается термическое разрушение образца в условиях калориметрического эксперимента. Температура начала деструкции для сополимера I была оценена нами как соответствующая началу отклонения теплоемкости от нормального хода кривой $C_p^\circ = f(T)$ и составила 426 К.

На рис. 2 представлена кривая ДСК для образца II в интервале 270–450 К. Видно, что расстеклование сополимера происходит в области 375–390 К. Начиная с температуры ~ 423 К наблюдается выделение энергии (участок *ЕЖ*), что обусловлено началом термической деструкции сополимера. Температуру расстеклования $T_c^\circ = 382 \pm 1$ К определяли графически по стандартной методике Netzsch software Proteus, как это принято делать по данным ДСК.

Ранее [10] нами были изучены термодинамические свойства фуллеренсодержащих производных атактического ПММА, где C_{60} и C_{70} также были ковалентно связанными, но находились на концах полимерных цепей, причем их в полимерах было 0.043 и 0.0053 мас. % для C_{60} и C_{70} соответственно. Так, было установлено незначительное влияние фуллеренов в указанном количестве на значения температур расстеклования и начала термической деструкции T_d . При введении 0.043 мас. % C_{60} в атактический ПММА значение T_c° увеличивалось на 4 К, как T_d . В случае образца I содержание C_{60} в сополимере несколько больше, однако T_c° также повышается на 4 К, но разрушение сополимера I начинается на 7 К, а сополимера II – на 10 К раньше, чем для атактического ПММА. По-видимому, начало термической деструкции в случае фуллеренсодержащего сопо-

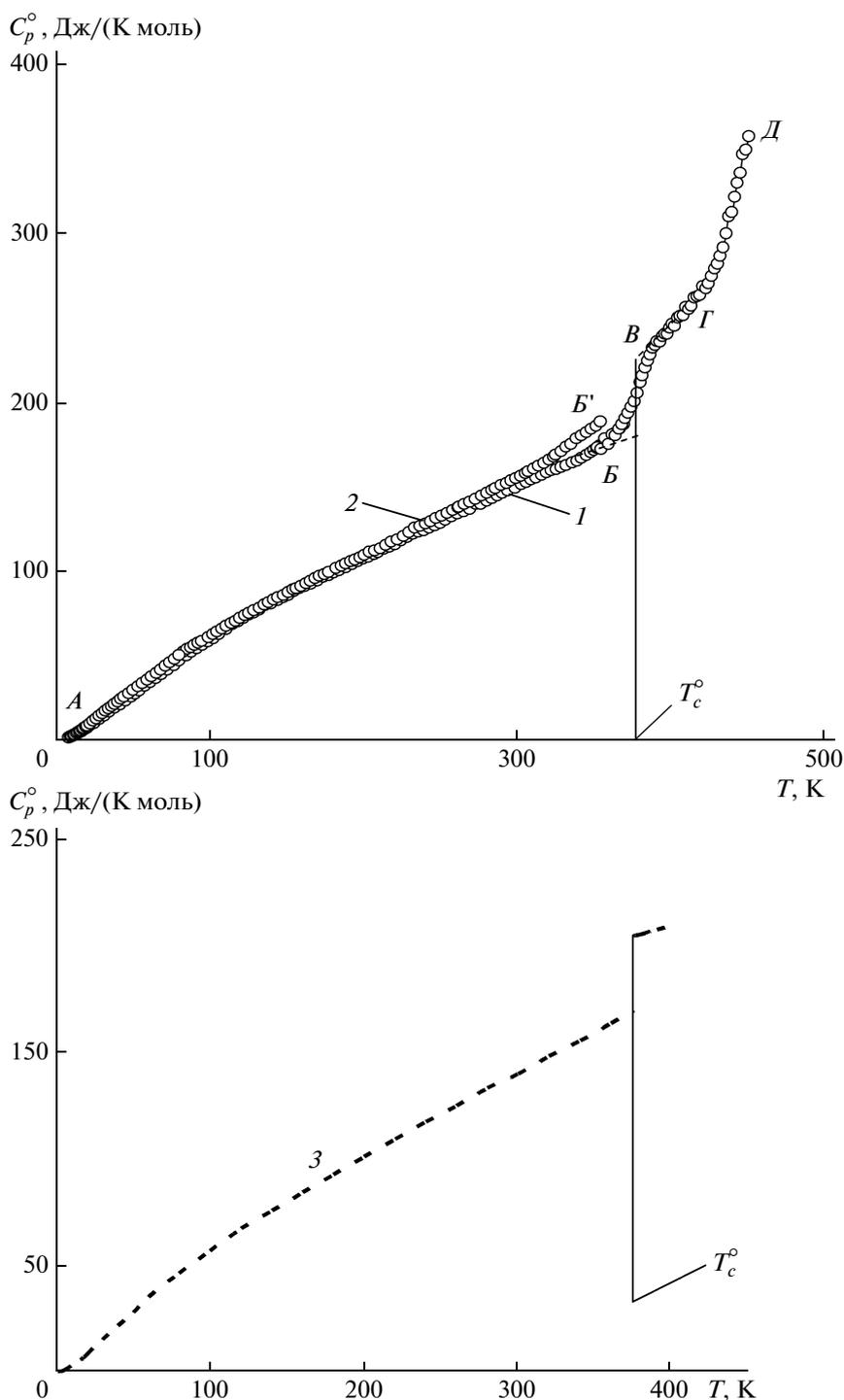


Рис. 1. Теплоемкость сополимеров I (1), II (2) и атактического ПММА (3): $AB, A'B'$ – стеклообразные, $B''B'$ – высокоэластический.

лимера обусловлено не столько содержанием C_{60} в образце, сколько наличием аллильных групп, что не дает возможности однозначно говорить о степени влияния фуллерена на термическую стабильность сополимера.

Низкотемпературная ($T < 50$ К) теплоемкость образцов I и II была проанализирована на основе

теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее фрактального варианта. Так, данные фрактальной обработки C_p° в области 20–50 К позволяют сделать заключение о типе топологии структуры веществ. Параметром фрактального варианта теории теплоемкости твердых тел Дебая [24, 25],

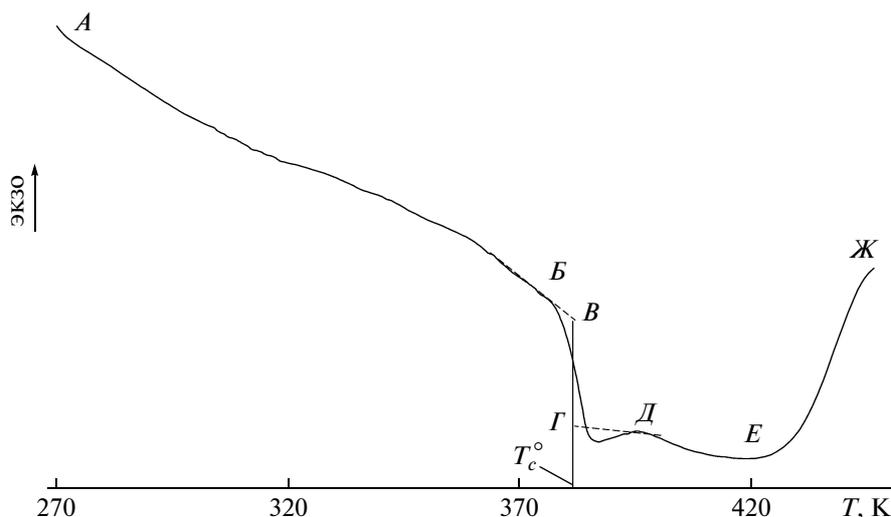


Рис. 2. Кривая ДСК сополимера II: *АВВ* – стеклообразный, *ГДЕ* – высокоэластический, *ВГ* – скачок сигнала при рас-
стекловании, *ЕЖ* – значения сигнала в интервале термической деструкции.

указывающим на тип топологии структуры, является фрактальная размерность D . Значения D – показатель степени при T в функции теплоемкости (табл. 1) были определены по методике, подробно описанной нами ранее, например, в работах [11, 26]. Для сополимеров фрактальная размерность D (табл. 1) принимает дробное значение между единицей и двумя, что, согласно фрактальному варианту теории [24, 25], свидетельствует о цепочечно-плоскостном строении сополимеров. Отличное от $D = 1$ значение фрактальной размерности (свойственное линейным полимерам), по-видимому, обусловлено заметным взаимодействием фрагментов полимерных цепей между собой. Так, фуллереновые фрагменты в боковой цепи могут образовывать плоскостные участки, на что указывает значение фрактальной размерности, близкое к двум. Из табл. 1 также видно, что

значения характеристических температур θ_{max} сравниваемых объектов изменяются в ряду сополимер II < сополимер I < атактический ПММА. Согласно теории теплоемкости твердых тел Дебая, значения характеристических температур позволяют судить о жесткости структур. Среди сравниваемых объектов наибольшую жесткость имеет атактический ПММА, а наименьшую – сополимер, не содержащий фуллерен. Следует отметить, что сополимер, содержащий C_{60} , и атактический ПММА имеют близкие значения D и θ_{max} , что указывает на схожесть топологии и жесткости их структур.

В температурном интервале 8–12 К для сравниваемых объектов фрактальная размерность равна трем, т.е. их теплоемкость в данном диапазоне следует предельному закону кубов Дебая.

Таблица 1. Фрактальные размерности D и характеристические температуры θ_{max} сополимеров I, II и атактического ПММА

Соединение	Температурный интервал, К	D	θ_{max} , К	δ^* , %
I	8–12	3.0	56.9	1.9
	20–50	1.6	235.9	0.6
II	8–12	3.0	53.1	1.5
	20–50	1.6	214.2	0.9
Атактический ПММА	8–12	3.0	57.4	1.2
	20–50	1.5	237.8	0.9

* Ошибка, с которой определяли D и θ_{max} .

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики расстеклования и стеклообразного состояния для I, II и атактического ПММА

Соединение	Температурный интервал, К	$T_c^\circ (\pm 1)$, К	$\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$	$S_{\text{конф}}^\circ$	$S^\circ(0)$
			Дж/(К моль)		
I	360–400	379	33.5	8.5	8.5
II	375–390	382	–	–	–
Атактический ПММА [20]	360–400	375	35.0	9	9

Это, вероятно, обусловлено довольно близким для области сверхнизких температур внутримолекулярным и межмолекулярным взаимодействием и, как следствие, приводит к тому, что твердые тела становятся подобными телам пространственной структуры независимо от типа топологии структуры.

*Термодинамические характеристики
расстеклования
и стеклообразного состояния*

Термодинамические характеристики расстеклования сополимеров I и II и, для сравнения, атактического ПММА [20] приведены в табл. 2. Температуру расстеклования образца I определяли по излому кривой $S^\circ(T) = f(T)$ методом Альфорда и Дола [27]. Увеличение теплоемкости при расстекловании $\Delta C_p^\circ(T_c^\circ)$ находили графически, его использовали для оценки конфигурационной энтропии $S_{\text{конф}}^\circ$ по формуле Гиббса–Адама [28]

$$S_{\text{конф}}^\circ = \Delta C_p^\circ(T_c^\circ) \ln 1.29, \quad (1)$$

где $1.29 = T_c^\circ/T_2$, T_2 – температура Кауцмана. Согласно выводам работ [29, 30], приравняли полученное значение $S_{\text{конф}}^\circ$ нулевой энтропии фуллеренсодержащего сополимера в стеклообразном состоянии $S^\circ(0)$ (табл. 2), т.е. $S^\circ(0) = S_{\text{конф}}^\circ$. Последнее учитывали при расчете абсолютной энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса $-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ для сополимера I.

Как видно из табл. 2, расстеклование изученных сополимеров и атактического ПММА происходит в близких температурных диапазонах. Однако температура расстеклования рассмотренных объектов заметно различается: для образца I она на 7 К выше, чем для атактического ПММА. Причина таких различий очевидна и связана с влиянием аллилметакрилата на физико-химические свойства полимера. Более узкий интервал расстеклования сополимера II и увеличение значения T_c° для него по сравнению с атактическим

ПММА характеризуют более плотную упаковку полимера и указывают на то, что сегментарная подвижность в сополимере размораживается при более высоких температурах. Однако, как уже отмечалось выше, значение характеристических температур Дебая для данного сополимера заметно меньше соответствующих данных для атактического ПММА и образца I, что вполне может быть обусловлено большей разупорядоченностью структуры сополимера по сравнению со сравнимыми объектами. При введении фуллерена C_{60} в сополимер температура его расстеклования уменьшается на 3 К, а интервал расстеклования становится шире, т.е. C_{60} разрыхляет структуру сополимера. Введение C_{60} в состав сополимера приводит к сужению температурного интервала существования его в стеклообразном состоянии.

Термодинамические функции

При расчете стандартных термодинамических функций (табл. 3) температурную зависимость теплоемкости изученных сополимеров экстраполировали от 8 до 0 К по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\theta_D/T). \quad (2)$$

Уравнение (2) с параметрами $n = 1$ и $\theta_D = 56.9$ и 53.1 К для сополимеров I и II соответственно воспроизводит значения C_p° в интервале 8–12 К с погрешностью ± 0.6 и 0.9%. Полагали, что с этой же погрешностью оно описывает значения теплоемкости в области от $T \rightarrow 0$ до 8 К.

Расчет энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)$ и функции Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ выполняли по стандартной методике, описанной в работе [30].

По полученным экспериментальным данным и значениям абсолютных энтропий для углерода [31], водорода и кислорода [32] была рассчитана стандартная энтропия образования фуллеренсодержащего сополимера $\Delta_f S^\circ$ при $T = 298.15$ К, она составила -610.7 Дж/(К моль). Приведенное значение $\Delta_f S^\circ$ соответствует уравнению

Таблица 3. Стандартные термодинамические функции сополимеров I и II

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T)$		$H^\circ(T) - H^\circ(0)$		$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$	
	Дж/К моль				кДж/моль			
	I	II	I	II	I	II	I	II
Стеклообразное состояние								
5	0.435	0.531	8.65	0.179**	0.000500	0.000700	0.0427	0.000225
10	2.43	2.75	9.51	1.18**	0.00740	0.0085	0.0877	0.00326
20	7.528	8.578	12.63	4.803**	0.05530	0.06420	0.1973	0.03186
100	59.22	61.86	55.92	52.10**	2.749	2.976	2.843	2.234
298.15	149.6	154.7	163.9	162.4**	23.88	24.60	24.97	23.82
350	172.2	185.7	189.5	189.4**	32.19	33.37	34.13	32.94
379	189.3	—	203.9	—	37.43	—	39.84	—
Высокоэластическое состояние								
379	222.8	—	203.9	—	37.43	—	39.84	—
425	270.1	—	232.0	—	48.75	—	49.85	—

* [$S^\circ(T) - S^\circ(0)$].

$5.65C(гр) + 4.11H_2(г) + O_2(г) \rightarrow C_{5.65}H_{8.22}O_2(ст)$, (3)
 где в скобках указано физическое состояние реагентов: гр — графит, г — газ, ст — стекло.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, общим для изученных образцов фуллеренсодержащего поли(метилметакрилата-со-аллилметакрилата) и исходного поли(метилметакрилата-со-аллилметакрилата) является одинаковый характер изменения теплоемкости с ростом температуры в стеклообразном состоянии. Однако различаются характеристики растеклования и значения температур начала деформации. Наблюдаемые различия невелики, но заметно больше экспериментальной погрешности определения соответствующих величин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евлампиева Н.П., Лопатин М.А., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 63.
2. Каменева О.В., Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., Маслов А.Н., Барачевский В.А., Александров А.П., Битюрин Н. М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1508.
3. Khayet M., Vazquez Alvarez M., Khulbe K.C. // Surf. Sci. 2007. V. 601. P. 885.
4. Holoubek J., Lednický F., Baldrian J. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. P. 2236.
5. Wypych A., Duval E., Voiteux G. // J. Non-Cryst. Solids. 2006. V. 352. P. 4568.
6. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.

7. Hirsch A., Brettreich M. // Fullerenes: Chemistry and Reactions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2005.
8. Chiang L.Y., Wang L.Y. // Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology / Ed. by K.M. Kadish, R.S. Ruoff. New York: Wiley, 2000.
9. Карначева Г.П. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 1974.
10. Smirnova N.N., Markin A.V., Boronina I.E., Lopatin M.A. // Thermochim. Acta. 2005. V. 433. P. 121.
11. Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Боронина И.Е., Назарова О.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 989.
12. Юмагулова Р.Х., Биглова Ю.Н., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2006. Т. 408. С. 625.
13. Юмагулова Р.Х., Кузнецов С.И., Колесов С.В. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 7. С. 1272.
14. Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Будтов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 12. С. 2186.
15. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
16. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
17. Coplen T.B. // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 667.
18. Ягфаров М.Ш. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 43. № 6. С. 1620.
19. Kabo A.G., Diky V.V. // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
20. Varma-Nair M., Wunderlich B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 20. P. 349.
21. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А., Каверин Б.С., Карнацевич В.Л., Лопатин М.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.
22. Тарасов В.В. // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.

23. Тарасов В.В., Юницкий Г.А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
24. Якубов Т.С. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. С. 145.
25. Изотов А.Д., Шебершинева О.В., Гавричев К.С. // Тр. Всерос. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
26. Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В., Ляпин А.Г., Кондрин М.В., Бражкин В.В. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 4. С. 761.
27. Alford S., Dole M. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4774.
28. Adam G., Gibbs J.U. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 139.
29. Лебедев Б.В., Рабинович И.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 641.
30. Lebedev B.V. // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
31. Codata Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. New York: Hemisphere Publ. Corp., 1984.
32. Chase M.W. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph. 1998. V. 9. P. 1951.

УДК 541(64+14):539.199

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СШИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ МАТРИЦЫ НА ПРОЦЕСС ЕЕ ИМПРЕГНИРОВАНИЯ ФОТОАКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДНЫХ СРЕДАХ¹

© 2010 г. А. В. Котова*, Н. Н. Глаголев*, И. А. Матвеева*, А. В. Черкасова*,
В. Т. Шашкова*, Л. А. Певцова*, Б. И. Западинский*,
А. Б. Соловьева*, В. Н. Баграташвили**

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

** Учреждение Российской академии наук
Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН
140700 Шатура Московской обл., Святоозерская ул., 1

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.
Принята в печать 21.09.2009 г.

Изучено влияние плотности сетки пространственно сшитых полиакриловых оптически прозрачных матриц и условий их импрегнирования с использованием сверхкритического диоксида углерода на концентрацию вводимого фотохромного соединения спирооксазинового ряда. Показано, что концентрация импрегната в матрице повышается с увеличением межузлового расстояния (до определенного предела) и гибкости цепей сетки, а также температуры и давления процесса. Импрегнация в жестких сетках происходит только в поверхностных слоях полимера, а в эластичных сетках — по всему объему образца. Матрицы из олигоуретанметакрилатов обладают хорошим термодинамическим сродством к спирооксазиновым фотохромам, что позволило в условиях сверхкритической импрегнации повысить концентрацию фотохрома в матрице до 3 мас. %. Фотохромные свойства импрегната сохраняются в изделии.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных направлений развития области полимерных оптических материалов является их модификация фотоактивными соединениями с целью создания трехмерных записывающих сред, например трехмерной оптической памяти, нелинейных оптических устройств или изделий для защиты глаз человека от нежелательного воздействия яркого света [1]. Введение фотоактивного соединения (фотохромного, светоизлучающего, светопреобразующего и т.п.), производится, как правило, с помощью органических растворителей или путем нанесения покрытия на уже готовое изделие.

В последнее время для функционализации разнообразных полимерных материалов широко применяется весьма эффективный процесс им-

прегнации в сверхкритических флюидных средах, таких как сверхкритическая двуокись углерода [2]. Ранее этот метод был предложен нами для введения фотоактивных соединений, в частности фотохромных, в матрицу органического стекла — поликарбоната [3].

Использование сверхкритической CO₂ в качестве растворителя, легко удаляющегося из полимера после декомпрессии реактора, позволило полностью исключить нежелательное влияние растворителя на оптические свойства композита. Однако существует ряд проблем при введении в полимерную матрицу органических фотохромных соединений, изменяющих спектр поглощения за счет фотореакций раскрытия цикла и темновой рециклизации. К их числу относятся достижение высокой концентрации этих объемных соединений в матрице и обеспечение достаточно большого времени их функционирования. В стеклообразном линейном полимере данные проблемы не могут быть удовлетворительно решены ввиду сильных нерегулируемых межмолекулярных взаимодействий, определяющих высокую жесткость материала.

Настоящее исследование направлено на создание пространственно сшитых полиакриловых оп-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-02-00436 и 09-03-12252 офи_м).

E-mail: zapadi@polymer.chph.ras.ru (Западинский Борис Исаакович); kotovaal@polymer.chph.ras.ru (Котова Алла Васильевна).

Таблица 1. Характеристики исходных метакрилатов и полимеров на их основе

Исходный (мет)акрилат	ММ	M_w/M_n	$n_{\text{исх}}^{20}$	M^* , %	M^{**} , %
БФЭА	529	1.05	1.5355	0.8	0.3
БФГА	653	1.06	1.5590	11.2	9.5
ОКМ-5	661	1.10	1.5340	1.75	3.5
ОУМ-1	1927	1.63	1.5000	Следы	Следы
ОУМ-2	1904	1.34	1.5012	1.9	1.7
ОУМ-3	1892	1.23	1.4992	23.3	22.3
ОУМ-4	2027	1.65	1.4861	0.5	0.3
БМА	142	1.00	1.4263	—	—
ДМБ	226	1.00	1.4570	—	—

* Содержание низкомолекулярных компонентов в исходном сетчатом полимере (экстракция ТГФ) и ** после обработки сверхкритической CO_2 при 60°C и 135 атм в течение 90 мин.

тически прозрачных матриц, параметры сетки которых оптимальны для введения органического фотохромного соединения методом импрегнации в сверхкритических флюидных средах.

Цель настоящей работы — изучение влияния строения олигомерного блока и фотохромного соединения, плотности сетки матрицы, а также условий импрегнирования на максимально достижимую концентрацию фотохрома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные ароматические олигомеры этокси-лат и глицеролат диакрилата дифенилолпропана (БФЭА, БФГА) фирмы “Aldrich” использовали без предварительной обработки, олигокарбонат-метакрилат ОКМ-5 синтезировали из монометакрилата этиленгликоля (МЭГ) и бисхлорформата дифенилолпропана [4].

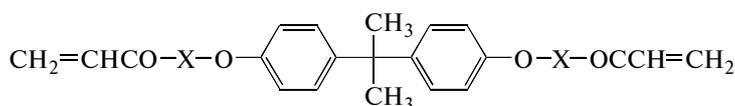
Синтез олигомеров

Олигоуретанметакрилат ОУМ-1. 500 г (0.5 моля) Олиготетрагидрофуран- α,ω -диол диизоцианата ($M_n \approx 1.0 \times 10^3$), 140.8 г (1.1 моля) МЭГ и 0.5 г оловодилаурата перемешивали при $\sim 25^\circ\text{C}$ в течение 12 ч до полного расходования изоцианатных групп по ИК-спектрам. Выход $\sim 100\%$, $d_4^{20} = 1086 \text{ кг м}^{-3}$.

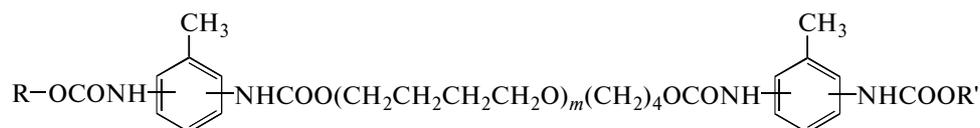
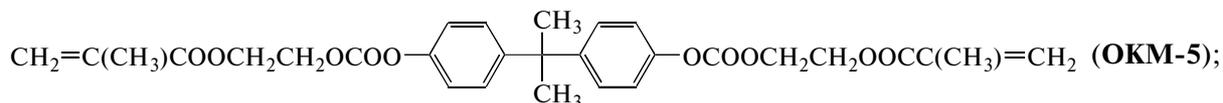
Олигоуретанметакрилаты ОУМ-2 и ОУМ-3. Олигомеры получали из 500 г (0.5 моля) олиготетрагидрофуран- α,ω -диол диизоцианата по методике синтеза ОУМ-1, но вместо МЭГ брали 1.1 моля смеси телогенов: 0.73 и 0.37 моля МЭГ и изопропанола для ОУМ-2 и 0.37 и 0.73 моля МЭГ и изопропанола для ОУМ-3.

Олигоуретанметакрилат ОУМ-4. Олигоуретанметакрилат получали из 500 г (0.5 моля) олиготетрагидрофуран- α,ω -диол диизоцианата по методике синтеза ОУМ-1, но вместо МЭГ брали 1.1 моля (398.2 г) монометакрилата олигопропилен- α,ω -диола “BisomerTM” PPM5S.

Характеристики использованных в работе акриловых соединений и полимеров на их основе представлены в табл. 1. Структурные формулы (мет)акрилатов приведены ниже.

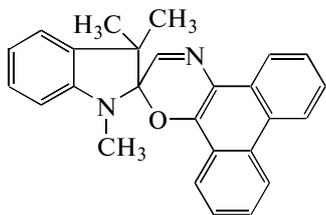


Здесь $\text{X} = (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$ (БФЭА) и $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}]_n$ (БФГА);



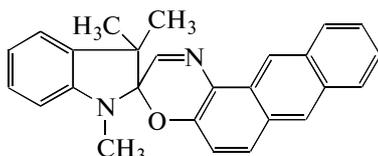
Здесь $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_2)_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (ОУМ-1), $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (66 : 33) (ОУМ-2), $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; $\text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (33 : 66) (ОУМ-3) и $\text{R} = \text{R}' = (\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_6\text{OCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (ОУМ-4).

Фотохромными соединениями служили 1',3',3'-триметилспиро(индолин-2',3-3Н-фенантро[2,1-b][1,4]оксазин) [5]



СФО

и 1',3',3'-триметилспиро(индолин-2',3-3Н-антрацено[2,1-b][1,4]оксазин) [6]



САО

Приготовление пленок полиакрилатов

В олигомер или смесь олигомеров вводили фотоинициатор Дарокур-4265 (смесь 1 : 1 дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксида и 2-гидрокси-2-метилпропиофенон) в количестве 1 мас. % и методом полива на стеклянной подложке получали пленки толщиной ~200 мкм. Образец покрывали вторым стеклом и отверждали с помощью нефилтрованного УФ-излучения ртутной лампы ДРТ-1000 Вт.

Определение степени поперечного сшивания в матрицах

Плотность сетки в гомо- и сополимерах находили методом Клаффа–Глединга [7], в основу которого положена молекулярно-кинетическая теория эластичности. Равновесный модуль эластичности E_∞ [8] сетчатого материала дается выражением

$$E_\infty = g\nu kT = (g\rho_m RT)/M_c.$$

Здесь g – постоянная, изменяющаяся от 1 до 3, ν – плотность сшивания, k – константа Больцмана, ρ_m – плотность материала, M_c – среднечисленная ММ отрезка цепи между узлами (поперечными связями) пространственной сетки.

M_c определяется как [9]:

$$M_c = (g\rho_m RT)/E_\infty = (g A_0 \rho_m RT)/Sh_0,$$

где A_0 и h_0 – площадь поперечного сечения и высота недеформированного ненабухшего образца, S – тангенс угла наклона линейной зависимости нагрузки от величины деформации.

Измерения S выполняли на образцах с исходными диаметром $d_0 = 7.5 \times 10^{-3}$ м и высотой $h_0 = 5 \times 10^{-3}$ м при 25°C, нагрузках 100–3000 г и де-

формациях, не превышающих 5% от h_0 . Предварительно образцы выдерживали в растворителе (ТГФ, ДМФА, толуол) до достижения предельной степени набухания при 25°C. Природа растворителя практически не влияет на измеряемую величину модуля за исключением полимеров на основе БФЭА и БФГА, не набухающих в толуоле и разрушающихся в ТГФ и ДМФА.

Импрегнация сетчатых полимеров

Образец пленки (10 × 20 мм) помещали в автоклав объемом 60 мл вместе с фотохромным соединением в количестве 15–125 мг. Процесс импрегнации проводили в условиях сверхкритического состояния CO_2 (температура 47–90°C, давление 125–210 атм) в течение 30 или 90 мин. Методика импрегнации и экспериментальная установка описаны в работе [3].

Концентрацию введенного в пленку фотохрома определяли по электронным спектрам поглощения (спектрофотометр “Genesys-2 UV-VIS”). При высоких концентрациях фотохрома его экстрагировали из пленки (ТГФ, ~20°C, 24 ч) и анализировали экстракт методом ГПХ (система “Бриз” фирмы “Уотерс”, УФ-детектор, элюент ТГФ, Ультрастирогель 100, 500 и 1000 Å, 1 мл/мин). По данным ГПХ для всех исходных полимеров состав экстрактов в ТГФ до и после обработки образцов сверхкритической CO_2 , проводимой в условиях импрегнации в отсутствие фотохрома, практически одинаков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В области давлений и температур выше критической точки ($T_c = 31.1^\circ C$, $P_c = 73.8$ бар) CO_2 находится в состоянии, характеризующемся комбинацией свойств газа и жидкости. Подобно жидкости сверхкритическая CO_2 является термодинамически хорошим растворителем для широкого ряда веществ, в том числе для исследованных в работе фотохромных соединений СФО и САО [3]. Подобно газу сверхкритическая CO_2 имеет практически нулевое поверхностное натяжение и может очень эффективно проникать в полимерную матрицу.

Набухание сшитых полимеров в сверхкритической CO_2 приводит, с одной стороны, к увеличению размера и концентрации полостей, доступных для проникания молекул фотохрома, а с другой – создает высокие напряжения набухания, вызывающие разрушение дефектных областей структуры вплоть до полного разрушения материала. Этот эффект проявляется в густо сшитых полиэфиракрилатных матрицах, например в полимере диметакрилата бутандиола. Отметим, что обработка сверхкритической CO_2 исследо-

Таблица 2. Влияние условий импрегнации на концентрацию фотохрома в гомополимерах

Образец, №	Исходный олигомер	M^*	[СФО], мас. %				[САО], мас. % (165 атм, 30 мин, 90°С)
			125 атм, 60°С		180 атм, 30 мин		
			30 мин	90 мин	60°С	90°С	
1	БФЭА	529	0.100	0.104	0.098	0.480	0.15
2	БФГА	653	0.031	0.026	0.026	0.121	0.055
3	ОКМ-5	661/690	0.044	0.084	0.065	0.280	0.088
4	ОУМ-1	1927/2230	0.482	0.922	0.802	1.077	0.46
5	ОУМ-2	1904	0.800	1.068	0.989	1.472	0.23
6	ОУМ-3	1892	0.814	1.335	1.201	1.843	0.36
7	ОУМ-4	2027/2800	0.780	1.116	0.958	1.440	0.35

Примечание. Навеска фотохрома 15 мг. * В числителе ММ звена, в знаменателе M_c .

ванных сетчатых полимеров (табл. 1) не вносит существенных изменений в их состав – содержание экстрагируемых ТГФ низкомолекулярных продуктов не увеличивается.

При введении фотохрома в полимер методом импрегнации в сверхкритической CO_2 для каждого сетчатого полимера существует равновесное значение концентрации фотохрома, определяемое термодинамическим сродством фотохрома к полимеру в тройной системе фотохром–полимер–сверхкритическая CO_2 , а также давлением, температурой и исходной концентрацией фотохрома. В одинаковых условиях импрегнации равновесная концентрация фотохрома зависит от степени поперечного сшивания и химической природы матрицы. В условиях, когда равновесие не достигнуто, определяемая в эксперименте концентрация фотохрома в полимере зависит от времени пребывания в сверхкритической CO_2 , т.е. от кинетических параметров процесса импрегнации.

В настоящей работе плотность сетки регулировали как за счет изменения длины олигомерного блока диакрилата, так и за счет его сополимеризации с мономерами.

Поскольку молекулы фотохромов довольно объемные, в качестве основных объектов выбраны олигомеры с большим размером олигомерного блока – олигоуретанметакрилаты на основе макродиизоцианата из толуилендиизоцианата и олиготетрагидрофуран- α,ω -диола с $M \sim 2.0 \times 10^3$ (ОУМ-1). Эти олигомеры образуют сетки с температурой стеклования $T_c < -20^\circ C$ и гибким олигомерным блоком, содержащим способные к межмолекулярным взаимодействиям простые эфирные связи. Дополнительное увеличение длины олигомерного блока осуществляли синтезом ОУМ-4 – аналога ОУМ-1, в котором МЭГ заменен более протяженным монометакрилатом олигопропиленгликоля с $n = 5-6$.

Для расширения диапазона межузловых расстояний в матрице ОУМ-1 или ОУМ-4 сополимеризовали с монофункциональным мономером – бутилметакрилатом (БМА) или бифункциональным диметакрилатом бутандиола (ДМБ). При сополимеризации монофункциональный БМА, образующий линейный полимер, увеличивает межузловое расстояние в трехмерной сетке из бифункционального ОУМ, тогда как сополимеризация ОУМ и бифункционального ДМБ с небольшим радикалом между метакриловыми группами приводит к увеличению плотности поперечного сшивания сополимера.

Специально синтезированы олигоуретанметакрилаты ОУМ-2 и ОУМ-3 – аналоги ОУМ-1, в которых концевые метакрилатные группы при синтезе частично (на 33 и 66%) заменены на не способную к полимеризации изопропильную группу. При полимеризации таких олигомеров образуются сетки с большим, чем для ОУМ-1, межузловым расстоянием, моделирующие сополимеры ОУМ-1 с монофункциональными метакрилатами. В этом случае можно исключить из рассмотрения влияние химического строения олигомерного блока на удерживание импрегната в матрице.

Импрегнирование сетчатых гомополимеров

В табл. 2 показаны основные тенденции в изменении концентрации фотохрома (СФО или САО) в исследованных сетчатых гомополимерах при варьировании размера и химического строения олигомерного блока в исходном акрилате. В жестких сетках (образцы 1–3) максимально достижимая концентрация СФО невелика, но наличие кислородных мостиков –О– в полимерах БФЭА и ОКМ-5, повышающих гибкость молекулы, вызывает заметное увеличение эффективности импрегнации. Концентрация СФО практически не зависит от давления в системе и времени импрегнации для всех изученных образцов, но

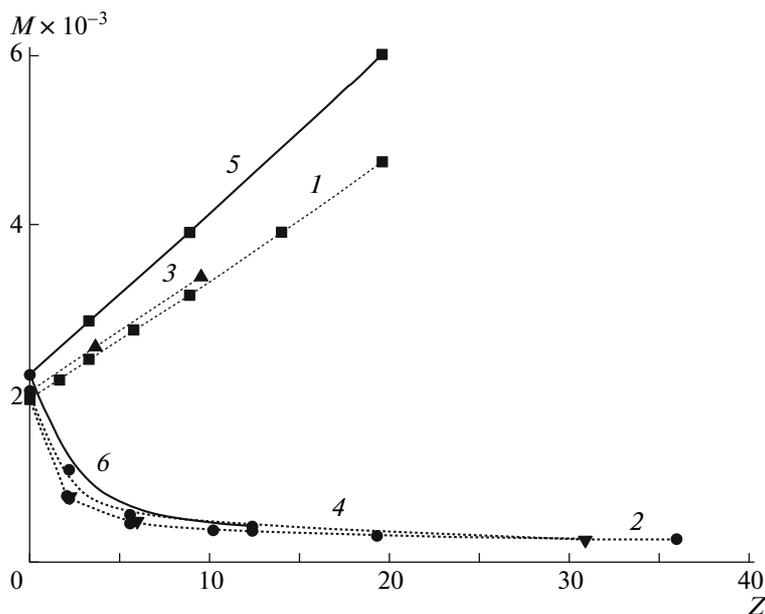


Рис. 1. Условная усредненная ММ звена сополимеров на основе ОУМ-1 (1, 2) и ОУМ-4 (3, 4) в зависимости от мольного соотношения Z моно- (1, 3) или бифункционального (2, 4) сомономера; 5, 6 – экспериментальные значения M_c для сополимеров ОУМ.

возрастает в 4–5 раз при повышении температуры от 60 до 90°C, по-видимому, вследствие роста свободного объема полимера.

Для жесткоцепных матриц в стеклообразном состоянии концентрация САО почти не зависит от наличия поперечных сшивок; например, для линейного поликарбоната [3] и его сетчатого аналога полимера ОКМ-5 максимальные величины концентрации САО практически равны при комнатной температуре, но резко различаются, составляя 0.84 и 0.088 мас. % соответственно при температурах, близких к T_c (130–150°C).

В гибких сетках (образцы 4–7) возрастание свободного объема определяет увеличение концентрации введенного в полимер СФО в 10 раз и более. Этому способствует как рост ММ олигомерного блока в акрилате (или длины поперечных сшивок) (ср. образцы 4 и 7), так и увеличение межзвучного расстояния в сетке (ср. образцы 4, 5 и 6), причем эффект тем сильнее, чем ниже функциональность исходного олигомера. Из табл. 2 также следует, что концентрация СФО как в гибких, так и в жестких сетках повышается при увеличении температуры, что дает основание отнести системы сетчатые полиакрилаты–СФО к системам с верхней критической температурой растворения. Отличительной особенностью гибких сеток является также значительное повышение содержания СФО в полимере с ростом давления в системе и времени импрегнирования.

Подводя итог исследованию импрегнации гомополимеров фотохромными соединениями,

можно заключить, что в пределах ММ олигомеров (5.0×10^2)–(2.5×10^3) общая направленность процесса прослеживается однозначно: чем больше межзвучное расстояние в сетке и меньше жесткость олигомерного блока, тем более высокие концентрации импрегната достигаются в одинаковых условиях обработки полимеров сверхкритической двуокисью углерода.

Оказалось, что на эффективность импрегнации большое влияние оказывает и химическое строение фотохрома. Этот вопрос специально не изучался, но показано, что для исследованных матриц САО значительно менее перспективен в качестве импрегната, чем СФО (табл. 2), максимальная концентрация САО в 2–5 раз ниже, чем СФО в аналогичных условиях. Данный результат можно было бы объяснить различием в средстве фотохромов к исследованным полимерам и/или различием в геометрии молекул фотохромов. Однако САО и СФО несущественно отличаются по химическому строению и размерам молекул, и необходимо, по-видимому, искать другое объяснение.

Импрегнация сетчатых сополимеров

Для детального анализа влияния размера ячейки сетки на максимально достижимую концентрацию фотохрома исследована сополимеризация ОУМ-1 и ОУМ-4 с БМА и ДМБ.

Для оценки плотности сетки сополимеров использовали среднюю ММ повторяющегося звена

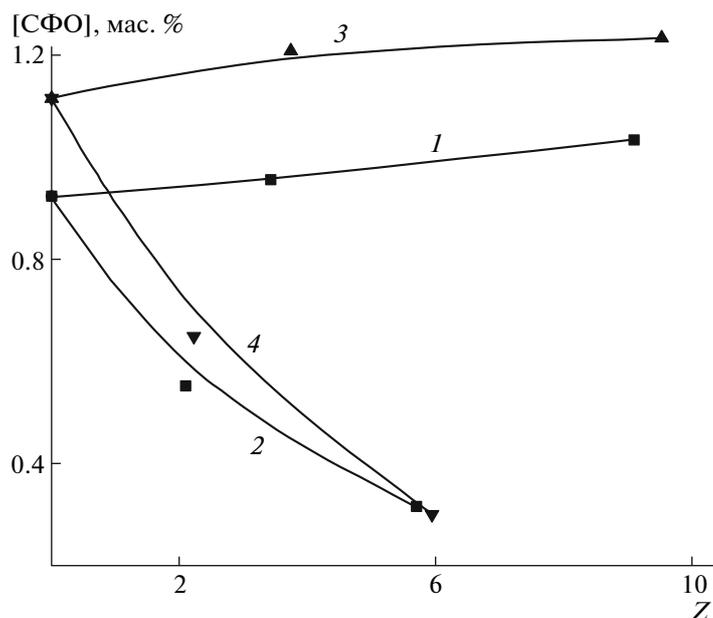


Рис. 2. Влияние концентрации БМА (1, 3) и ДМБ (2, 4) в исходной системе на импрегнацию СФО сополимеров на основе ОУМ-1 (1, 2) и ОУМ-4 (3, 4). Условия импрегнации: масса СФО 15 мг, 135 атм, 60°C, 90 мин.

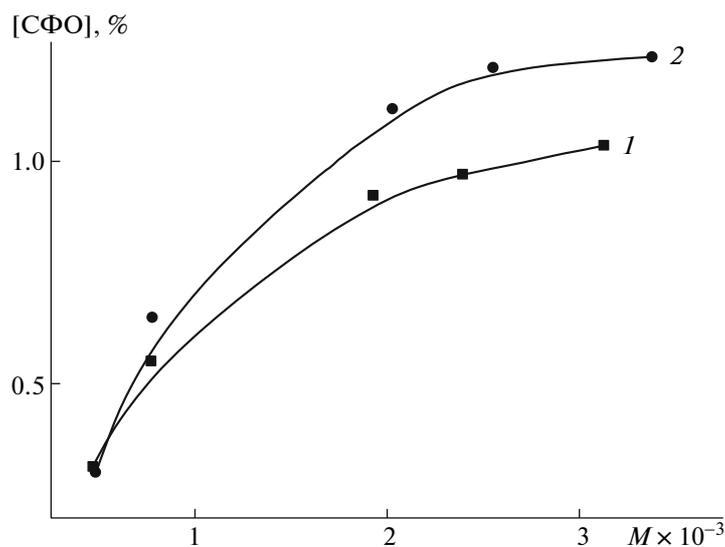


Рис. 3. Зависимость концентрации СФО, введенного в сополимеры на основе ОУМ-1 (1) и ОУМ-4 (2), от ММ звена. Масса СФО 15 мг, 135 атм, 60°C, 90 мин.

сополимера (среднее межузловое расстояние). Она представляет собой условную величину, вычисленную из мольного соотношения Z мономера и ОУМ при допущении статистического формирования трехмерной структуры. На рис. 1 представлены результаты проведенного расчета для исходных мономер-олигомерных смесей ОУМ-1 (кривые 1, 2) и ОУМ-4 (кривые 3, 4): восходящая ветвь относится к исходным смесям с БМА, нисходящая ветвь — к смесям с ДМБ. Эти

кривые использованы для расчета ММ звена в обобщаемых ниже результатах экспериментов.

Правомочность такого подхода подтверждена независимым методом. На рис. 1 приведены экспериментальные значения M_c для некоторых составов сополимеров ОУМ-1 с БМА (кривая 5) и с ДМБ (кривая 6). Очевиден идентичный характер расчетной и экспериментальной зависимостей ММ звена от соотношения количеств моно- или бифункционального акрилата и ОУМ-1, что сви-

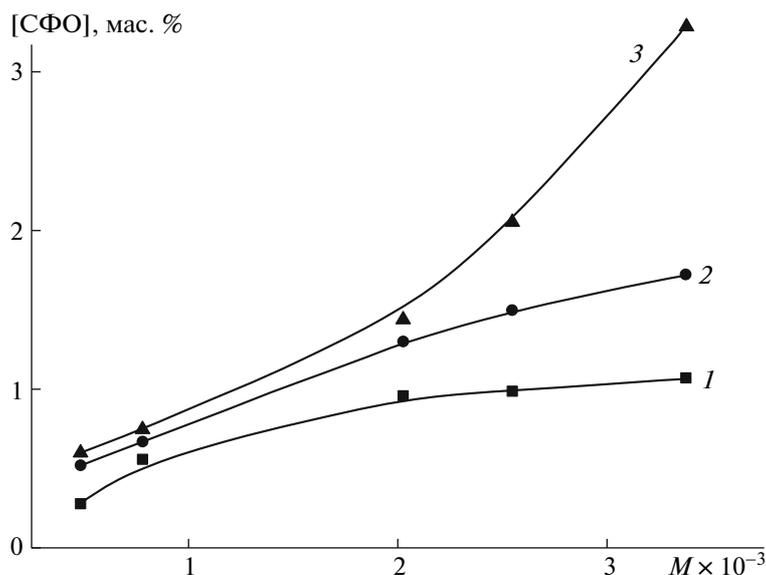


Рис. 4. Влияние температуры на зависимость концентрации СФО в сополимерах ОУМ-4 от ММ звена. $T = 60$ (1), 80 (2) и 90°C (3). Масса СФО 15 мг, 160–180 атм, 30 мин.

детельствует о правильности выбранной теоретической модели статистического формирования структуры сополимеров.

Зависимости концентрации СФО от мольного соотношения мономер : ОУМ и ММ звена показаны на рис. 2 и 3. Видно, что с увеличением среднего межузлового расстояния в сетчатом полимере повышается концентрация импрегнированного фотохрома. Дополнительным подтверждением сказанному являются более высокие значения концентрации СФО в сополимерах с ОУМ-4, в которых исходный олигомер имеет более высокую ММ, чем ОУМ-1. В области ММ звена $\sim(2.5\text{--}3.0) \times 10^3$ концентрация СФО стремится к предельной величине, значение которой уже мало меняется при дальнейшем увеличении межузлового расстояния.

Следует отметить, что импрегнация жестких сеток, как и импрегнация линейных высокополимеров [3], происходит только в поверхностных слоях пленки, а в эластичных сетках фотохром распределяется по всему объему пленки.

В работе также изучено влияние параметров процесса импрегнирования на зависимости концентрации СФО от ММ звена при варьировании температуры и давления в тройной системе сверхкритическая CO_2 —фотохром—сетчатый полимер. Показано, что максимальная концентрация СФО определяется не только параметрами сетки матрицы, но и термодинамическими и кинетическими параметрами процесса импрегнации.

Наибольшее влияние на концентрацию импрегнированного в полимер фотохрома при прочих равных условиях оказывает температура про-

цесса (рис. 4). Как и в гомополимерах (табл. 2), в сополимерах ОУМ—ДМБ и ОУМ—БМА при увеличении температуры концентрация СФО возрастает независимо от плотности сетки. Этот эффект тем сильнее, чем ниже плотность поперечного сшивания. Так, в редко сшитых сополимерах на основе смесей ОУМ-4—БМА при температуре импрегнации $\geq 90^\circ\text{C}$ концентрация фотохрома в полимере практически пропорциональна величине межузлового расстояния в сетчатом полимере. Очевидно, что при повышении температуры импрегнации растут термодинамическое сродство фотохрома к полимеру, свободный объем полимера и подвижность кинетических сегментов его цепей. Данные факторы, действуя в совокупности, обеспечивают во всем диапазоне ММ звена увеличение концентрации введенного в полимер фотохрома.

Повышение давления в системе от 125 до 180 атм сопровождается увеличением в 1.2–1.5 раза концентрации фотохрома, введенного в сополимер на основе ОУМ-1 (рис. 5). Исключение составляет область ММ звена 600–700, отвечающая высокой степени поперечного сшивания, где давление при импрегнации практически не влияет на концентрацию фотохрома в полимере.

Сильное влияние на концентрацию фотохрома, введенного в гибкоцепной сополимер на основе смеси ОУМ-1—БМА, как и следовало ожидать, оказывает количество фотохрома, загружаемое в реактор (рис. 6). Концентрация СФО при прочих равных условиях возрастает практически пропорционально количеству фотохрома, причем тем сильнее, чем больше ММ звена.

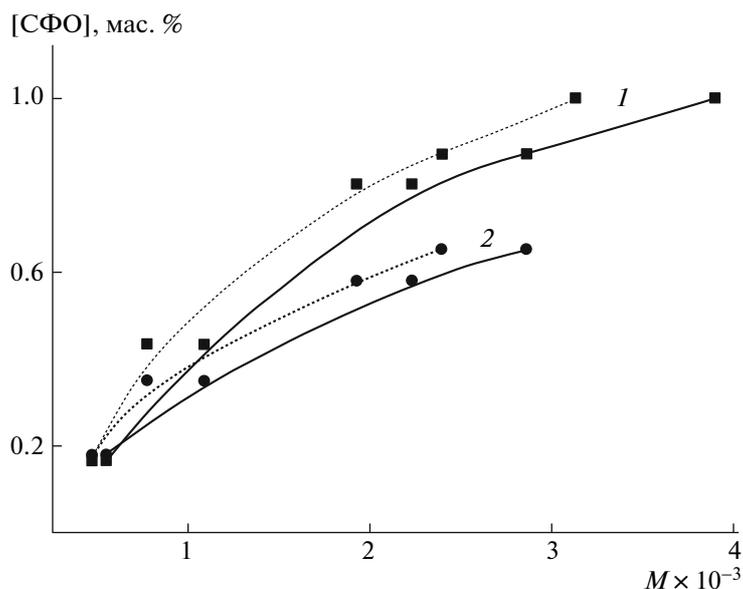


Рис. 5. Влияние давления на зависимость концентрации СФО в сополимерах ОУМ-1 от ММ звена. Давление 180 (1) и 125 атм (2). Сплошная линия – эксперимент, пунктир – теория. Масса СФО 15 мг, 60°C, 30 мин.

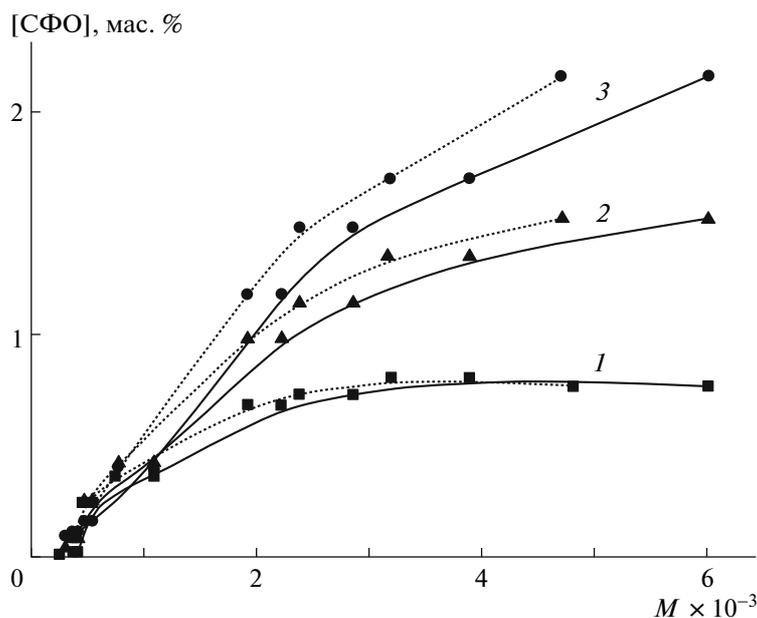


Рис. 6. Влияние исходного количества фотохрома на зависимость концентрации СФО в сополимерах ОУМ-1 от ММ звена. Количество фотохрома 15 (1), 75 (2) и 120 мг (3). Время импрегнирования 100 мин. Сплошная линия – эксперимент, пунктир – расчет.

Увеличение концентрации СФО с повышением количества фотохрома проявляется тем сильнее, чем больше время контакта полимера с раствором фотохрома в сверхкритической CO_2 (рис. 7). Однако это происходит до некоторого предела, определяемого температурой процесса импрегниции. Так, при 60°C существуют значе-

ния массы фотохрома (~75 мг) и времени импрегниции (~100 мин), выше которых концентрация СФО в полимерах практически не меняется и зависит только от межзвучного расстояния в матрице. Основные эксперименты выполнены в условиях, когда количество фотохрома не является лимитирующим фактором.

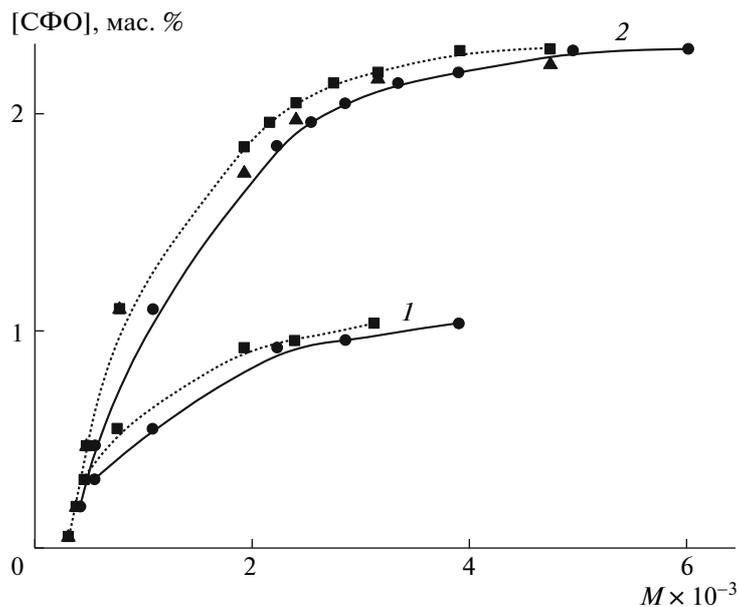


Рис. 7. Зависимость концентрации СФО в сополимерах ОУМ-1 от ММ звена. Время импрегнирования 90 (1), 100 и 210 мин (2). Количество фотохрома 15 (1), 75 и 125 мг (2). Пунктир – расчет. 48–60°C, 120–135 атм.

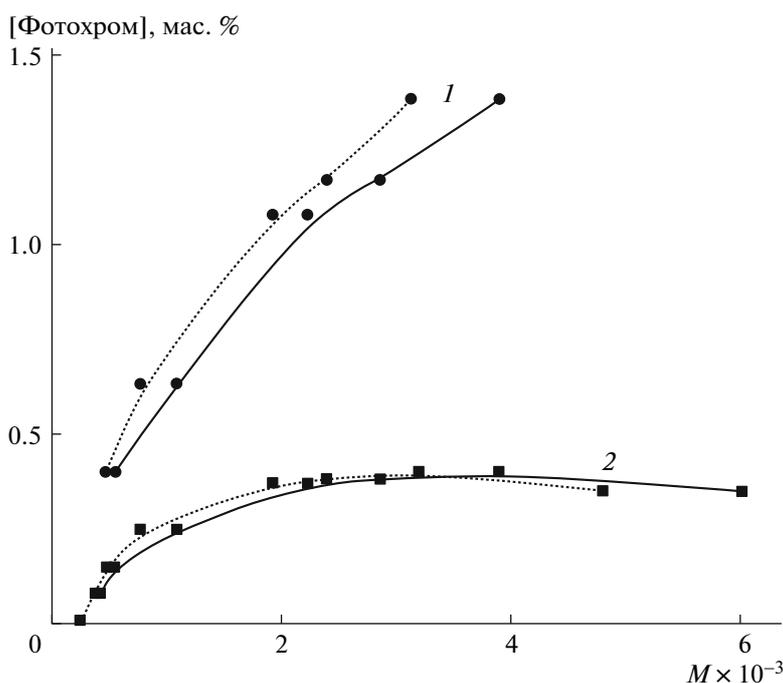


Рис. 8. Зависимость концентраций СФО (1) и САО (2), введенных в сополимеры ОУМ-1, от ММ звена. Пунктир – расчет. Масса фотохрома 15 мг, 90°C, 165–170 атм, 30 мин.

Влияние количества фотохрома и времени процесса практически не затрагивает область ММ звена, соответствующую сополимерам ОУМ–ДМБ, имеющим высокую степень поперечного сшивания. Этот результат согласуется с

данными, полученными для густо сшитых гомополимеров.

Выше указывалось, что СФО значительно превосходит САО по эффективности импрегнации гомополимеров, что подтверждается во всем диа-

пазоне изученных ММ звена (рис. 8) и, следовательно, не может определяться только параметрами сетки (концентрацией и размером ячеек). Данный эффект является довольно неожиданным – указанные фотохромные соединения, как уже отмечалось, очень близки по химическому строению и размерам, и столь резкое различие в диффузионных свойствах не имеет очевидного объяснения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Классическая микрогетерогенная теория строения сетчатых полиакрилатов [10] определяет сетку как полимерный материал, состоящий из густо сшитых областей (зерен) и очень слабо сшитых рыхлых прослоек между ними. Можно было предположить, что объемные молекулы фотохромных соединений в условиях импрегнации расположатся в основном в “межзерновых” слабо сшитых участках, вследствие чего размер ячеек в “зернах” будет иметь весьма ограниченное влияние на содержание импрегната в сетке. Однако полученные данные показывают, что межзольное расстояние в сетке в любых условиях импрегнации является определяющим фактором для достижения высоких концентраций фотохрома в матрице. Поскольку редкие сетки сильно набухают в сверхкритической двуокиси углерода (что и способствует переносу растворенного в сверхкритической двуокиси углерода фотохрома), можно предположить, что после завершения импрегнации при сбросе давления газа облегчается и десорбция импрегната из матрицы, причем в наибольшей степени – из “межзернового” пространства. В слабо сшитых областях, возможно, и накапливаются высокие концентрации фотохрома, но отсюда импрегнат и более эффективно десорбируется, так что остаточное количество введенного вещества определяется его концентрацией в полостях густо сшитой сетки зерен. Следовательно, плотность поперечного сшивания определяет доступность полостей полимера для проникновения молекул фотохрома. Этот вывод подтверждается тем, что начиная с некоторой величины межзольного расстояния концентрация импрегната перестает зависеть от размера ячейки сетки.

Более того, все исследованные сетчатые гомо- и сополимеры олигоуретанметакрилатов обладают достаточно хорошим термодинамическим сродством к фотохрому спиреооксазинового ряда, вследствие чего последние и удерживаются в матрице полимера. Достижимые в условиях импрегнации в сверхкритической CO_2 концентра-

ции фотохрома (до 3 мас. %) значительно превосходят концентрации, получаемые по другим известным методикам (обычно <0.5 мас. %), что, несомненно, связано с использованием третьего компонента – сверхкритической CO_2 , идеального с технологической точки зрения растворителя.

В результате проведения импрегнации образуются прозрачные бесцветные стекла, приобретающие окраску при облучении светом УФ-диапазона, т.е. фотохромные свойства импрегната сохраняются в изделии. Высокие концентрации фотохрома, достигаемые при использовании сверхкритической CO_2 , открывают новые возможности для практического применения таких стекол, например, в нелинейной оптике.

Дальнейшее развитие исследований в этой области предусматривает создание полиакриловых сеток, имеющих найденное в настоящей работе оптимальное межзольное расстояние и содержащих группы, способные к специфическим взаимодействиям с молекулой импрегната для его фиксации в матрице.

Авторы выражают благодарность В.А. Барачевскому и Н.Л. Зайченко за предоставленные образцы фотохромных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barachevsky V.A.* // High Energy Chem. 2003. V. 17. № 1. P. 6.
2. *Баграташвили В.Н., Заворотный Ю.С., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Цыпина С.И., Чернов П.В.* // Перспективные материалы. 2002. № 1. С. 35.
3. *Глаголев Н.Н., Соловьева А.Б., Западский Б.И., Котова А.В., Барачевский В.А., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2007. Т. 2. № 1. С. 78.
4. *Шашкова В.Т., Зеленецкая Т.В., Западский Б.И.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1844.
5. *Tardieu P., Dubest R., Aubard I., Kellmann A., Tfibel F., Samat A., Guglielmetti R.* // Helv. Chim. Acta. 1992. V. 75. P. 1185.
6. *Власенко Т.Я., Зайченко Н.Л., Любимов А.В., Маревцев В.С., Черкашин М.И.* // Изв. АН СССР. Сер. Хим. 1990. № 7. С. 1521.
7. *Cluff E.F., Gladding E.K., Pariser R.* // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 341.
8. *Догадкин Б.А.* Химия эластомеров. М.: Химия, 1972.
9. *Терешатова Э.Н., Терешатов В.В., Бегушев В.П., Макарова М.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 8. С. 22.
10. *Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В.* Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИКА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРОИДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

© 2010 г. В. В. Зуев, С. В. Костромин, А. В. Шлыков

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

Поступила в печать 10.06.2009 г.

Принята в печать 24.09.2009 г.

Методом полимеризации *in situ* синтезированы полимерные нанокomпозиты на основе терморективных (эпоксидные смолы) и термопластичных (ПА-12) полимерных матриц с фуллероидными и углеродными модификаторами и исследованы их механические свойства. Введение фуллероидных модификаторов практически не влияет на механические свойства терморективных композиций, но при введении 0.02–0.06 мас. % фуллероидных модификаторов модуль Юнга и прочность термопластичных композиций увеличиваются на 30–40%.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышенный интерес вызывает создание полимерных нанокomпозитов. Внимание к этим материалам связано с тем, что теоретически предсказано значительное повышение их механических свойств при очень малом содержании наполнителей [1]. Кроме того, полимерные нанокomпозиты могут производиться и перерабатываться на обычном оборудовании, что не требует крупных новых вложений в основные фонды.

Одним из наиболее перспективных нанонаполнителей является фуллерен C_{60} , к достоинствам которого относятся набор исключительных физических и химических свойств [2] и доступность в силу налаженного в России производства в количестве, превышающем сотни килограммов в год [3]. Цель настоящей работы – сравнительное изучение влияния типа наполнителей на механические свойства полимерных композиционных материалов в зависимости от типа матрицы (термопластичной – ПА-12 или терморективной – эпоксидная смола) и наполнителя (традиционный – технический углерод, графит либо нанонаполнитель – фуллерен C_{60} , смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} и фуллероидная сажа, получаемая в процессе дугового производства фуллеренов).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные нанокomпозиты получали методом полимеризации *in situ*. В случае термопластичного композита расчетное количество лауриллактама, наполнителя и катализатора тщательно механически растирали, и полимерный

композит получали полимеризацией при 300°C в присутствии фосфорной кислоты как катализатора в инертной атмосфере в соответствии с методом [4]. Характеристическую вязкость синтезированных ПА-12 измеряли в растворе муравьиной кислоты в вискозиметре типа Уббелодде при 25°C. Значения составили 0.5–0.6 дл/г, т.е. были практически одинаковыми для всех полученных образцов ПА-12, а следовательно, ММ термопластичных матриц для всех нанокomпозитов были близки и не могли оказывать влияние на различия в их механических свойствах.

Терморективные композиты готовили на основе эпоксидной смолы ХТ-155 (“Хемтекс”, Россия), в компонентах которой в УЗ-ванне растворяли рассчитанное количество фуллеренов, композиции отверждали при 100°C в течение 2 ч.

В качестве наполнителей использовали фуллерены C_{60} (чистота 99.9%), смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} (68% фуллерена C_{60} , 30% фуллерена C_{70} по массе, сумма высших фуллеренов около 2%) и фуллероидную сажу (содержание фуллеренов 10.5%) производства Закрытого акционерного общества ИЛИП (Санкт-Петербург), канальную сажу К 354 (средний диаметр первичных агрегатов 28–35 нм [5]), графит ГМЗ МГ-1 (чистота 99.9). Фуллероидная сажа представляет собой ультрадисперсный углерод – продукт сжигания графитовых электродов в дуге в атмосфере инертного газа со средним размером частиц 0.5–2.0 мкм. Фуллероидная сажа – основное сырье для получения фуллеренов. Смесь фуллеренов C_{60} – C_{70} является полупродуктом перед выделением индивидуальных фуллеренов.

Модуль Юнга находили с помощью УЗ-установки УК-10ПМ, генерирующей упругие колеба-

E-mail: zuev@hq.macro.ru (Зуев Вячеслав Викторович).

Таблица 1. Механические свойства нанокompозитов на основе эпоксидной смолы ХТ-155, модифицированной фуллеренами C₆₀ и смесью фуллеренов C₆₀–C₇₀

Содержание модификатора, мас. %	E , ГПа (определен методом сжатия)	E , ГПа (получен на УЗ-установке)	σ_p , МПа	ε_p , %
–	1.86 ± 0.07	4.92 ± 0.1	110 ± 5	7.0 ± 0.5
Фуллерен C ₆₀				
0.01	1.86 ± 0.15	5.41 ± 0.1	108 ± 5	8.0 ± 0.5
0.02	1.83 ± 0.03	5.22 ± 0.1	110 ± 4	6.5 ± 0.5
0.03	1.81 ± 0.10	5.95 ± 0.1	108 ± 5	7.0 ± 0.5
0.04	1.53 ± 0.12	5.90 ± 0.1	105 ± 5	7.0 ± 0.5
0.05	1.86 ± 0.04	5.83 ± 0.1	109 ± 4	7.0 ± 0.5
0.06	1.70 ± 0.13	5.51 ± 0.1	106 ± 3	7.0 ± 0.5
Смесь C ₆₀ –C ₇₀				
0.01	1.89 ± 0.02	6.02 ± 0.1	102 ± 2	8.0 ± 0.5
0.02	1.64 ± 0.11	5.50 ± 0.1	99 ± 2	8.0 ± 0.5
0.03	1.59 ± 0.05	5.93 ± 0.1	106 ± 8	8.0 ± 0.5
0.04	1.83 ± 0.09	5.92 ± 0.1	112 ± 4	8.0 ± 0.5
0.05	1.78 ± 0.12	5.68 ± 0.1	107 ± 5	8.0 ± 0.5

ния с частотой 200 кГц в образцах длиной 5 и диаметром 0.8 см.

Модуль Юнга и предел прочности при разрушении σ_n определяли также на разрывной машине UTS 10 (UTStestsyste, Германия) при сжатии. Использовали образцы в виде полуцилиндра диаметром 8–9 и высотой 9–12 мм. Интервал нагрузок от 0.001 Н до 10 кН; диапазон скоростей при деформировании образцов – от 1 мкм/мин до 1 м/мин. Все измерения проводили для серий по пять и более образцов, полученных при разных синтезах нанокompозитов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термореактивные композиты

Эпоксидные смолы – наиболее широко используемые полимерные термореактивные материалы, следовательно, улучшение их механических характеристик является актуальной задачей. Введение стандартных наполнителей, таких как сажа или графит, вызывает резкое снижение механических свойств композиций, в связи с чем было принято решение отказаться от этого. В качестве отвердителей эпоксидных смол использу-

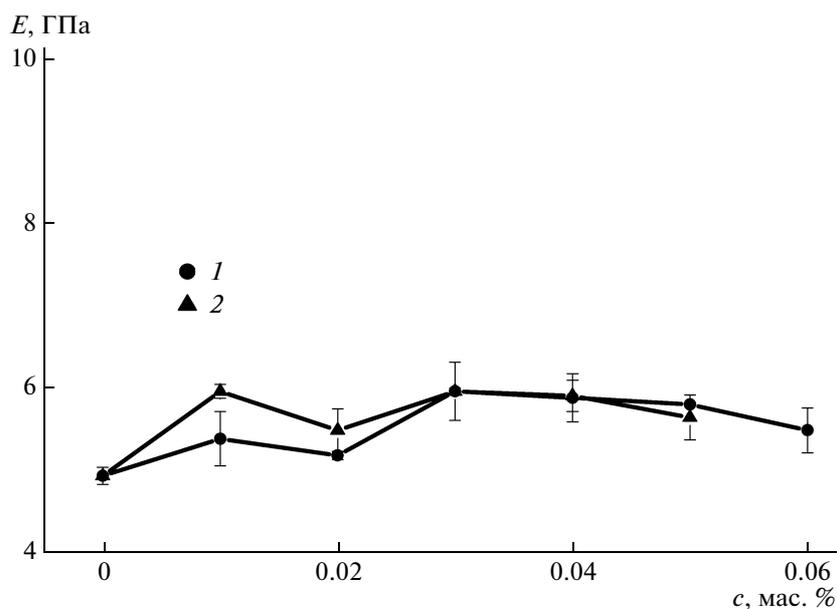


Рис. 1. Зависимость величины модуля Юнга, определенного УЗ-методом, от количества с введенных в эпоксидную смолу ХТ-155 фуллеренов.

Таблица 2. Механические свойства нанокмпозитов на основе ПА-12

Модификатор	Содержание модификатора, мас. %	E , МПа (определен методом сжатия)	E , ГПа (получен на УЗ-установке)	σ_p , МПа	ε_p , %
C_{60}	—	846 ± 70	2.42 ± 0.19	67 ± 5	16 ± 1
	0.02	1007 ± 43	2.61 ± 0.06	72 ± 5	20 ± 2
	0.04	978 ± 92	2.96 ± 0.08	69 ± 5	17 ± 1
	0.06	998 ± 71	2.84 ± 0.12	71 ± 6	22 ± 2
	0.08	1035 ± 79	2.48 ± 0.06	68 ± 4	28 ± 2
$C_{60}-C_{70}$	0.02	1087 ± 19	3.44 ± 0.13	84 ± 5	32 ± 2
	0.04	1012 ± 45	3.30 ± 0.18	75 ± 5	19 ± 1
	0.06	820 ± 38	3.51 ± 0.14	110 ± 5	30 ± 2
	0.08	1081 ± 65	3.41 ± 0.16	96	23 ± 3
Графит	0.1	1075 ± 58	3.49 ± 0.10	67 ± 5	14 ± 1
	0.2	947 ± 16	3.16 ± 0.18	65 ± 10	14 ± 1
	0.5	962	3.00 ± 0.10	111	39 ± 2
Канальная сажа	0.1	875 ± 49	3.20 ± 0.11	71 ± 1	17 ± 2
	0.2	969 ± 64	2.80 ± 0.20	85 ± 8	34 ± 2
	0.5	746 ± 42	2.90 ± 0.05	100 ± 11	46 ± 2
Фуллероидная сажа	0.1	725 ± 78	2.98 ± 0.07	85 ± 15	42 ± 2
	0.2	899 ± 92	3.07 ± 0.13	110	33 ± 2
	0.5	1007 ± 26	2.65 ± 0.21	66 ± 2	20 ± 1

ют полиамины [6], а фуллерены C_{60} легко реагируют с аминами (без нагрева и катализатора), присоединяя до 48 аминогрупп [7]. Поэтому фуллерены C_{60} растворяются в отвердителе и химически встраиваются в структуру эпоксидных смол.

Результаты определения механических характеристик эпоксидных композиций, модифицированных фуллеренами, представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Анализ результатов механических испытаний показывает, что введение фуллеренов в терморезистивную матрицу не приводит к заметным изменениям механических свойств. Этот результат не является необычным, поскольку известно, что влияние наномодификаторов и наполнителей в наименьшей степени сказывается именно в жестких полимерных матрицах, тогда как в пластичных матрицах эффект более выражен [8].

Обращает на себя внимание разница (в ~ 3 раза) значений модуля Юнга, полученных при испытаниях нанокмпозитов на разрывной машине и УЗ-установке. Эти различия связаны с кинетикой релаксации модуля Юнга при УЗ-возбуждении колебательных мод. Как показали Бронников с соавторами [9], приведенные значения в области УЗ-частот и температурах от 100 К до области плавления полимера действительно должны различаться в ~ 3 раза. Таким образом, ультразвуковое определение модуля Юнга корре-

лирует с результатами испытаний образцов на сжатие и позволяет осуществлять корректные сравнения для образцов разной формы.

Термопластичные композиты

В качестве термопластичной матрицы был выбран ПА-12. Этот выбор мотивирован следующими обстоятельствами. ПА представляют собой наиболее широко используемые инженерные пластики, причем среди них по распространению наиболее популярен ПА-6; за ним следует ПА-12. Оптимальным способом создания нанокмпозитов является полимеризация *in situ* [8]. Другие методы связаны с трудно преодолимыми проблемами равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице. ПА-6 получают анионной полимеризацией с использованием металлического натрия (инициатор) и толуилдендиизоцианата (сокатализатор) [10]. Фуллерен C_{60} химически неустойчив в этих условиях, и в результате возникает не нанокмпозит, а химически модифицированный полимер. В основе синтеза ПА-12 лежит катионная полимеризация лауриллактама с использованием катализатора фосфорной кислоты [4], т.е. в условиях, обеспечивающих химическую стабильность фуллерена C_{60} . Это предопределило наш выбор ПА-12 как термопластичной матрицы. Результаты механических испытаний представлены в табл. 2 и на рис. 2.

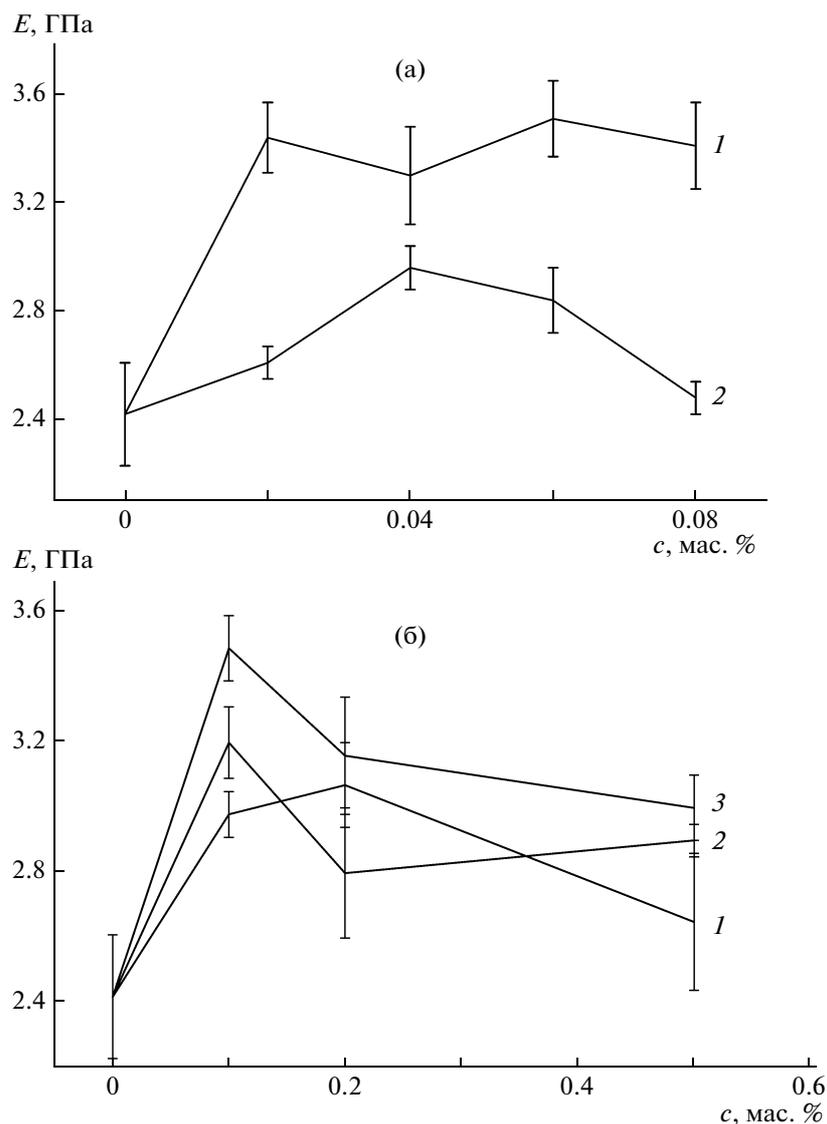


Рис. 2. Зависимость величины модуля Юнга, определенного методом сжатия, от количества введенных в ПА-12 фуллеренов C_{60} (1), смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} (2) (а) и графита (1), канальной сажи (2), фуллероидной сажи (3) (б).

Сохранение фуллерена C_{60} без изменений в матрице ПА-12 в полимерном нанокompозите было подтверждено спектрофотометрически. Образцы нанокompозитов растворяли в муравьиной кислоте и затем записывали УФ-спектры соответствующих растворов. Было установлено, что вид УФ-спектра не меняется по сравнению с УФ-спектром нативного фуллерена C_{60} , а найденная по величине поглощения концентрация фуллерена C_{60} примерно соответствует рассчитанной концентрации фуллерена в нанокompозите.

Обращает на себя внимание ярко выраженный сольватохромный эффект при растворении фуллерена C_{60} в ПА-матрице. Полимерные нанокompозиты имеют яркий оранжевый цвет, интенсивность которого растет с повышением концентрации фуллерена. При этом, очевидно, в

полимерной матрице растворяется только фуллерен C_{60} , так как уже для смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} полимерные нанокompозиты (как и в случае графита и сажи) окрашены в черный цвет.

Анализ механических свойств полимерных композитов, модифицированных углеродными наполнителями (табл. 1, рис. 2б), показывает, что лучшие результаты дает введение графита. Графит имеет слоистую структуру, что обеспечивает максимальный усиливающий эффект по сравнению с наполнителями другой формы [9]. В то же время увеличение удельной концентрации наполнителя (как и в случае канальной сажи) приводит к агрегации его частиц и снижению механических свойств. Поэтому зависимость модуля Юнга от концентрации наполнителя имеет явно выраженный максимум (рис. 2б).

Введение 0.02–0.08 мас. % фуллерена C_{60} либо смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} значительно увеличивает (на 30–40%) механические характеристики ПА-12 (табл. 1, рис. 2а). При этом с ростом добавки фуллеренов механические свойства остаются практически постоянными. Эффект наиболее выражен для смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} . Схожие зависимости наблюдали в случае комбинированных наполнителей кристаллизующихся полимеров. Когда полимер усиливается комбинированным наполнителем, максимальный эффект достигается если один компонент слабо диспергирован в полимерной матрице, образует агрегаты, а степень дисперсности другого велика [11]. Это характерно для смеси фуллеренов C_{60} – C_{70} , поскольку фуллерен C_{60} растворен в полимерной матрице, а фуллерен C_{70} нет. С таким же эффектом связано улучшение механических свойств полимерных композитов, усиленных фуллероидной сажой. По мере повышения концентрации фуллерена C_{60} в составе смеси механические характеристики композиции растут (рис. 2б).

Таким образом, в работе показана возможность создания полимерных нанокompозитов на основе терморезистивных и термопластичных полимерных матриц, модифицированных фуллероидными материалами. Создание полимерных композитов на основе эпоксидных смол и фуллеренов не приводит к улучшению механических свойств по сравнению с немодифицированными

материалами. Модуль Юнга и прочность термопластичных композиций на основе ПА-12 увеличиваются на 30–40% при введении 0.02–0.06 мас. % фуллероидных модификаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Treacy M.M.J., Ebesen T.W., Gibson J.M. // Nature (London). 1996. V. 381. P. 678.
2. Prato M. // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 4. P. 1097.
3. Чарыков Н.А., Зуев В.В., Кузнецова Е.А. // Петербургский журн. электроники. 2007. Т. 53. № 4. С. 16.
4. Пат. 431981 Германия 1964 // РЖХим. 1965. 24С964.
5. Филалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект пресс, 1997.
6. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3.
7. Hirsch A. The Chemistry of Fullerenes. New York: Thieme, 1994.
8. Schaefer D.W., Justice R.S. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 24. P. 8501.
9. Бронников С.В., Веттегрень В.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1715.
10. Антропова Н.И., Власова К.Н., Самохвалова А.В., Павлова Г.И. Капралон, его получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1966.
11. Лунатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991.

УДК 541.64:539.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СИСТЕМ ПОЛИМЕР–КРАСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА¹

© 2010 г. А. В. Волков*, М. А. Москвина*, А. А. Тунян**, А. И. Дементьев**,
Н. Г. Ярышев**, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы

**Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, Несвижский пер., 3

Поступила в редакцию 30.06.2009 г.

Принята в печать 13.10.2009 г.

Изучены закономерности формирования систем полимер–краситель на основе наноструктурированных полимерных матриц различного типа, полученных методом крейзинга. Формирование композиций полимер–краситель методом крейзинга в общем случае включает четыре основных стадии: сорбция молекул красителя высокодисперсным фибриллизированным материалом крейзов; усадка полимерной композиции при удалении из нее жидкой среды; миграция молекул красителя при термообработке в объеме полимерной матрицы из мест локализации на поверхности фибрилл и залечивание структуры крейзов (внутренние межфазные поверхности раздела). Анализ процессов миграции молекул красителя в матрице полимера предполагает, во-первых, наличие метастабильного (неравновесного) состояния системы после проведения стадии крейзинга и введения молекул красителя в фибриллизированный материал крейзов и, во-вторых, положение, согласно которому как глубина, так и направление указанных процессов определяются свободной энергией смещения компонент. Процесс залечивания фибриллизированного материала крейзов (после усадки и удаления жидкой среды) протекает в случае аморфных стеклообразных полимеров (ПВХ, ПС, ПК). Для аморфно-кристаллических (ПП, сополимер винилиденфторида с трифторэтиленом) и стеклообразных кристаллизующихся (ПЭТФ) полимерных матриц, деформированных по механизму классического крейзинга, интенсивность протекания этого процесса при термообработке резко снижается в связи с наличием кристаллических участков, которые тормозят движение макромолекул.

Разработка методов получения полимерных композиций, содержащих молекулы красителя (в том числе люминофоры), исследование структуры, свойств и механизма их образования представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в прикладном аспекте. Это обусловлено перспективностью использования таких систем на практике в нелинейных оптических и лазерно-активных средах [1], электролюминесцентных устройствах [2], оптических системах записи и хранения информации, в частности голографических регистрирующих средах [3] и т.д. Модификация полимеров методом крейзинга ос-

нована на их фундаментальном свойстве – способности к образованию нанопористой структуры с размером пор и фибрилл ~10 нм в процессе пластического деформирования (крейзинга) полимерного материала (пленки, волокна) в ААС [4–6]. Получение композиций с оптимальными оптическими свойствами крайне важно с точки зрения их практического использования. Прозрачность композиций (уровень рассеяния падающего излучения) и характер распределения молекул второго компонента в матрице полимера можно отнести к тем параметрам, которые в значительной степени определяют оптические свойства систем полимер–краситель. Уровень рассеяния и характер распределения молекул красителя тесно связаны с процессами залечивания (исчезновения, затягивания) внутренних межфазных поверхностей раздела (рассеивающих центров – микронеоднородностей сплошной среды) и ми-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00411-а), гранта государственной поддержки Ведущих школ (НШ 2467.2008.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

E-mail: Volkov203@yandex.ru (Волков Александр Васильевич).

грации молекул вводимого компонента в объеме образца [7, 8]. Указанные процессы идут при повышенных температурах. Интенсивность и температурный диапазон их протекания должны зависеть от типа системы. В связи с этим основной целью настоящей работы является изучение закономерностей формирования систем полимер–краситель, полученных методом крейзинга с использованием наноструктурированных полимерных матриц различной морфологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали неориентированные пленки полимеров с различной структурой: аморфные стеклообразные – ПВХ, ПК, ПС толщиной 180, 70 и 90 мкм, стеклообразные кристаллизующиеся – ПЭТФ толщиной 100 мкм, аморфно-кристаллические – изотактический ПП, сополимер винилиденфторида (ВДФ) с трифторэтиленом (ТФЭ) (содержание ВДФ 79 мол. %) толщиной 120 и 70 мкм; в качестве низкомолекулярного компонента – люминесцирующий краситель родамин 6Ж (Р6Ж, этиловый эфир диэтиламино-*o*-карбокисфенилксантенил хлорид, фирма “Sigma”). Применяли промышленные пленки, кроме пленок ПС, полученных прессованием гранул промышленного полимера при 110°C с последующим отжигом при 130°C в течение 4 ч. Композиции полимер–краситель формировали путем деформации полимерного образца в изопропиловом спирте (ИПС), после чего образец переносили в изометрических условиях в водный раствор красителя. Степень деформации пленки ϵ во всех случаях, кроме оговоренных специально, составляла 15%. Обработка полимера, подвергнутого крейзингу, в таком растворе (30 мин) приводила к сорбции молекул красителя из водной среды в нанопористой структуре полимерной матрицы. Образцы высушивали после их удаления из растягивающего устройства. Длительность отжига композиций составляла 1 ч. Все композиции получали путем деформации полимерной матрицы по механизму классического крейзинга (исключение составляет ПП). Композиции на основе ПП формировали двумя путями: с использованием классического и локализованного крейзинга [5, 6]. Морфология полимерных матриц, деформированных с использованием двух указанных выше механизмов, подробно описана далее в статье.

Контроль за процессами залечивания полимерной матрицы и миграции (диффузии) молекул красителя в объеме образца базировался на анализе уровня рассеяния композиций и интенсивности полос поглощения этих молекул при регистрации спектров в видимой области (спек-

трофотометр Ultrospec 110 pro Amergham). Содержание Р6Ж в образцах ПВХ определяли спектральным методом по полосе поглощения в видимой области мономерной формы красителя ~525 нм [8, 9]. Коэффициент экстинкции полосы ~525 нм, определенный из спектров поглощения водных растворов Р6Ж, составляет 9×10^4 л/(моль см). Содержание Р6Ж в образцах ПЭТФ получали путем обработки композиции горячим раствором анилина (90°C). При этом молекулы красителя переходили (десорбция) из полимерной матрицы в раствор. Содержание Р6Ж в растворе анилина находили с учетом коэффициента экстинкции его мономерной формы в анилине 8×10^4 л/(моль см). Интенсивность (уровень) рассеяния оценивали в единицах оптической плотности D_s при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения красителя 520–530 нм на уровне базовой линии этой полосы [8]. Данные, полученные методом спектроскопии, дополняли результатами оптической и электронной микроскопии, а также исследованиями по определению температуры стеклования (T_c) с использованием метода ДСК (оптический микроскоп МЕТАМ РВ-21, ЛОМО, электронный сканирующий микроскоп “Hitachi” S-520 и анализатор Mettler TA 4000). При анализе оптических снимков следует иметь в виду, что в оригинале участки, заполненные молекулами Р6Ж, выглядят окрашенными в розовые и красные тона (на фото в черно-белом варианте разные оттенки черного).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология полимерной матрицы, деформированной в ААС по механизму классического крейзинга, представляет собой чередование нанопористых участков (крейзов) и участков блочного полимера, ширина которых от ~1 до десятков микрометров в зависимости от степени вытяжки. При этом структура крейза (образец находится в ААС в изометрических условиях) выглядит как набор ориентированных вдоль оси вытяжки фибрилл, разделенных пустотами (порами) с размером пор и фибрилл ~10 нм, объемная же доля фибрилл в крейзах ~25% [4–6]. Фибриллы можно рассматривать в качестве асимметричных коллоидных частиц (наночастиц), концы которых фиксированы на противоположных стенках крейза (блочные участки полимерной матрицы). После освобождения образца из растягивающего устройства и удаления жидкой среды происходит его усадка. Ширина крейзованных участков при этом резко сокращается и составляет несколько десятых микрометров. Благодаря появлению в полимерных материалах, подвергнутых крейзингу, высокоразвитой поверхности,

связанной с наличием фибрилл, они становятся хорошими сорбентами. Таким образом, эти материалы можно рассматривать в качестве наноструктурированных полимерных матриц для создания соответствующих композиций на их основе. Важно отметить, что содержание красителя в матрице ПВХ при сорбции из водного и спиртового растворов с концентрацией красителя 10^{-4} моль/л резко отличается и составляет 1.7×10^{-3} и $\sim 10^{-4}$ моль/л, т.е. больше, чем на порядок. Резкое увеличение содержания молекул красителя в композиции при переходе от раствора в ИПС к водному раствору Р6Ж можно объяснить ростом константы равновесия процесса сорбции красителя фибриллизованным материалом крейзов при таком изменении характера жидкой среды. Причина этого эффекта может быть связана с более высоким значением энергии сольватации молекул Р6Ж в среде ИПС по сравнению с водной средой.

Ниже показано влияние полимерной матрицы на содержание (моль/л) молекул красителя в композиции при его сорбции из водного раствора (время сорбции 30 мин, степень вытяжки образца 15%).

[Р6Ж] в растворе	[Р6Ж] в ПВХ	[Р6Ж] в ПЭТФ
10^{-6}	5.0×10^{-5}	4.3×10^{-4}
10^{-5}	5.0×10^{-4}	3.4×10^{-3}
10^{-4}	1.7×10^{-3}	3.6×10^{-2}

Видно, что концентрация Р6Ж в образце на основе ПЭТФ на порядок превышает соответствующую величину для композиции на основе ПВХ. Объяснить наблюдаемый эффект можно более высоким значением энергии межмолекулярного взаимодействия в системе полимер–краситель. Таким образом, содержание молекул красителя в композициях, полученных методом крейзинга, сильно зависит как от типа полимерной матрицы, так и от характера ААС.

Морфология полимерной матрицы, формирующаяся после удаления жидкой среды из объема образца, тесно связана с механизмом его усадки. Под механизмом низкотемпературной усадки следует понимать процесс, результатом которого является, вероятнее всего, переход в свернутую конформацию отдельных макромолекул составляющих фибриллы [6]. Важно подчеркнуть, что степень усадки различных полимерных матриц после удаления жидкой среды из объема композиции при комнатной температуре достаточно высока ($\sim 90\%$). Следовательно, объем нанопор в таких системах можно оценить, исходя из степени вытяжки ε и степени усадки образца. Для $\varepsilon = 15\%$ объем пор составляет не более 1–2% от

объема образца ($15\% \times 0.1 = 1.5\%$). Таким образом, морфология крейзов полимерной матрицы после удаления жидкой среды при комнатной температуре представляет собой фибриллизованный материал, содержащий небольшое количество нанопористых участков. Результирующая морфология полимерной композиции должна обладать достаточно высоким уровнем рассеяния в связи с присутствием в ее структуре таких рассеивающих элементов, как граница раздела между крейзами и блочной частью. Основной причиной различия оптических свойств указанных областей является, на наш взгляд, наличие в крейзах внутренних межфазных поверхностей раздела (главным образом межфибриллярной поверхности контакта, образующейся в процессе усадки композиции при удалении из нее жидкой среды, а также, в меньшей степени, поверхности, связанной с присутствием небольшого количества пор). Исследование условий (например, природы полимерной матрицы, интервала температур), при которых происходит исчезновение таких рассеивающих областей, необходимо для понимания механизма процесса залечивания. Как залечивание, так и миграция (диффузия) молекул красителя в объеме полимерного образца наблюдаются при повышенной температуре [7, 8]. Рассмотрим особенности протекания этих процессов в полимерных матрицах разного типа.

На рис. 1–5 приведены спектры в видимой области различных полимерных композиций с красителем Р6Ж как до, так и после их термообработки, а также температурные зависимости интенсивности полосы поглощения молекул красителя и уровня рассеяния таких композиций. Для того чтобы наилучшим образом выявить влияние типа полимерной матрицы на спектры поглощения молекул красителя, концентрация Р6Ж в водном растворе для всех образцов, представленных на рис. 1, степень их деформации в ААС и время обработки были одинаковыми (10^{-4} моль/л, 15% и 1 ч). Степень деформации композиций на основе ПВХ, ПК, ПС, сополимер ВДФ–ТФЭ (спектральные характеристики которых представлены на рис. 2, 3) составляет 15%, на основе ПП 100% (рис. 4, 5). Анализ полученной спектральной картины позволяет сделать ряд важных выводов относительно состояния молекул красителя (мономерная форма, ассоциат) в полимерных матрицах и процессов, протекающих при термообработке таких композиций. Следует заметить, что характер агрегации молекул красителей (в частности Р6Ж) в различных жидких средах исследовался достаточно подробно с помощью именно спектральных методов [9–11].

Одна из причин повышенного интереса к данной теме обусловлена резким изменением люминесцентных характеристик красителей в зависи-

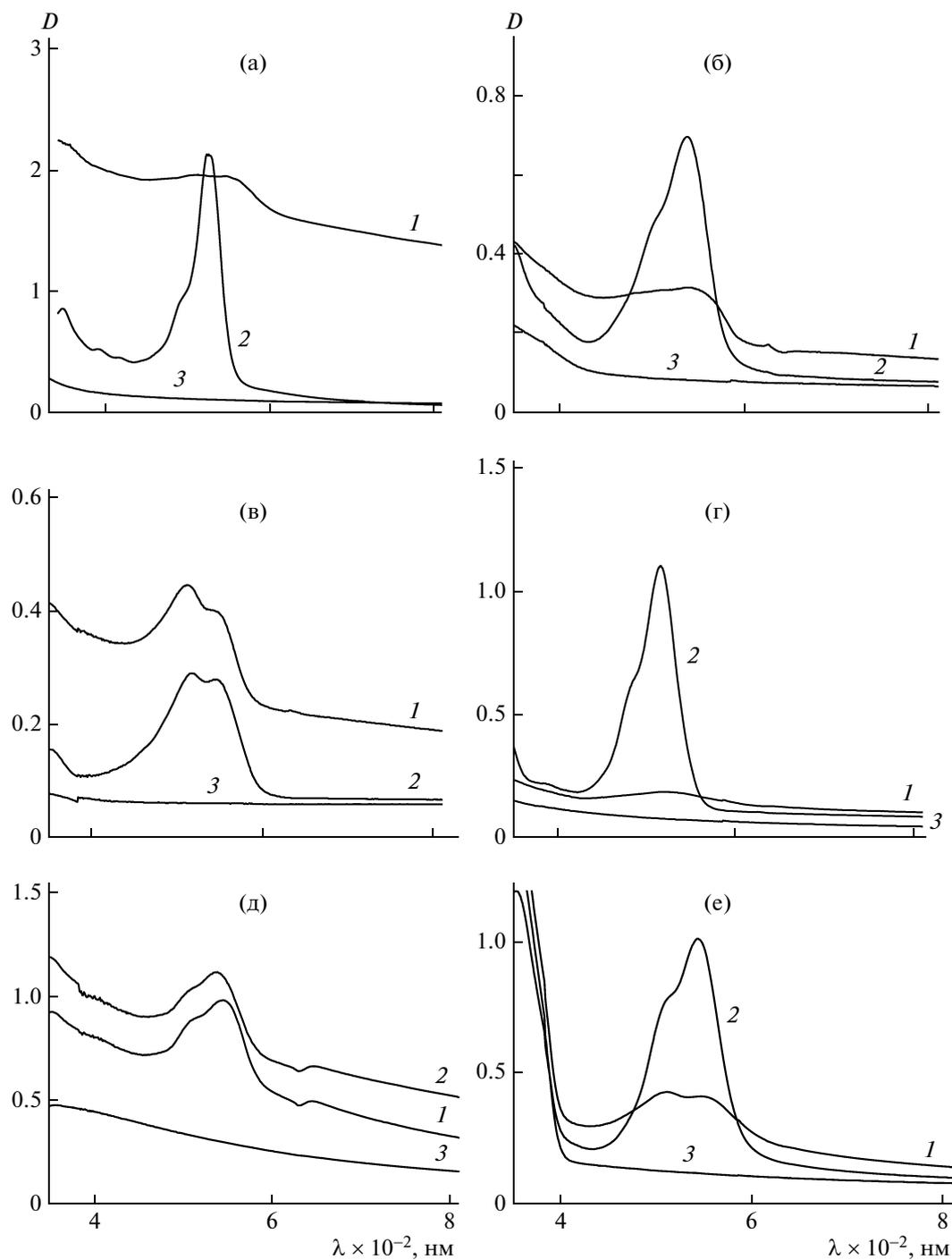


Рис. 1. Спектры композиций полимер–Р6Ж, полученных на основе ПВХ (а), ПК (б), ПС (в), сополимера ВДФ–ТФЭ (г), ПЭТФ (д) и ПП (е), деформированных по механизму классического крейзинга, до (1) и после термообработки (2) при температурах 110 (а), 160 (б), 130 (в), 120 (г, е) и 100°C (д), а также спектры исходных некрейзованных образцов (3).

мости от степени агрегации их молекул. Спектральным признаком мономерной формы Р6Ж является достаточно узкая полоса с максимумом ~525–528 нм и характерным коротковолновым плечом с интенсивностью не более 30–40% по от-

ношению к основной полосе. Ассоциаты (в частности, димеры) молекул Р6Ж характеризуются двумя полосами, их максимумы сдвинуты в длинно- и коротковолновую область по отношению к полосе поглощения мономерной формы, причем

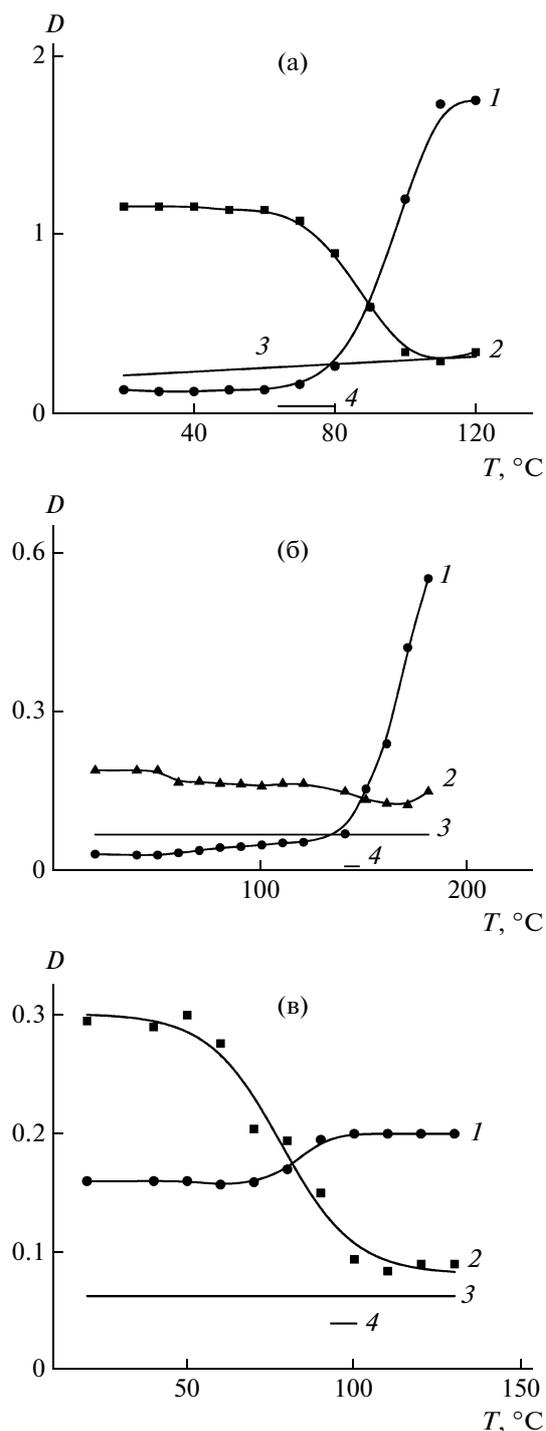


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности полосы поглощения Р6Ж (1), уровня рассеяния композиций ПВХ–Р6Ж (а), ПК–Р6Ж (б), ПС–Р6Ж (в) (2) и исходного полимера (3); 4 – интервал стеклования композиции.

коротковолновая полоса часто может выглядеть как плечо у длинноволновой полосы, однако ее интенсивность превышает то значение, которое имеет место для мономерной формы (30–40%). В этом случае можно говорить, что лишь часть

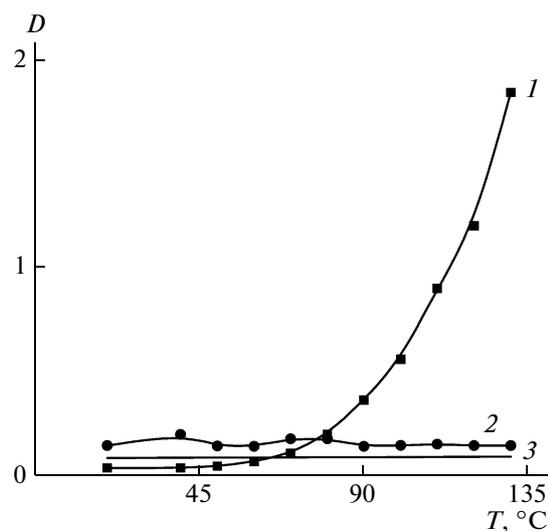


Рис. 3. Температурная зависимость полосы поглощения Р6Ж (1), уровня рассеяния композиции сополимер ВДФ–ТФЭ–краситель (2) и исходного образца сополимер ВДФ–ТФЭ (3).

молекул находится в мономерной форме, остальное же количество существует в виде ассоциатов (димеров). Принимая во внимание вышеуказанные спектральные характеристики мономерной формы и ассоциатов молекул Р6Ж, можно проанализировать состояние молекул красителя в исследуемых полимерных матрицах.

До отжига молекулы красителя в крейзах присутствуют в основном в виде ассоциатов. На это указывает как наличие двух полос поглощения в спектре красителя, сдвинутых по отношению к полосе мономерной формы в длинно- и коротковолновую область, так и соотношение их интенсивностей (рис. 1). В результате термообработки лишь в ПВХ (рис. 1а) происходит полный переход ассоциированной формы Р6Ж в мономерную (частота максимума полосы поглощения 525 нм, относительная интенсивность плеча по отношению к основной полосе 30%). Высокая доля мономерной формы присутствует также после термообработки в полимерных матрицах ПК и сополимер ВДФ–ТФЭ (рис. 1б и 1г). В случае ПП, ПС и ПЭТФ после термообработки молекулы красителя присутствуют в основном в виде димеров. Добиться увеличения содержания мономерной формы (которая является флуоресцирующей в отличие от димерной [9]) можно, вводя в двухкомпонентную систему полимер–краситель третий компонент, избирательно взаимодействующий с мономером. Используя в качестве третьего компонента β -циклодекстрин (ЦД), для систем на основе ПП удастся достичь практически полного перехода димерной формы Р6Ж в мономерную.

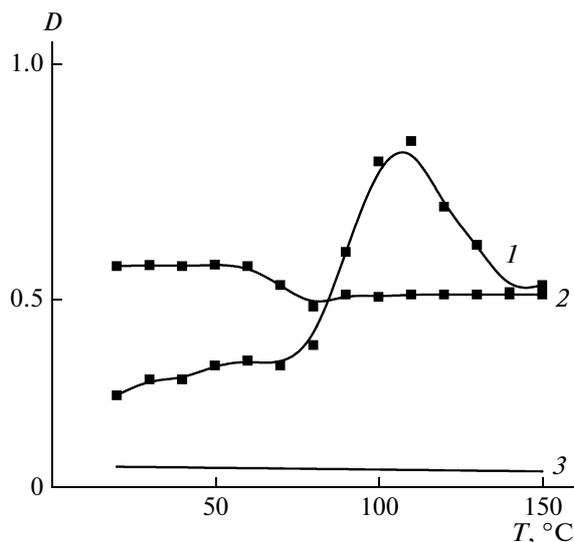


Рис. 4. Температурная зависимость полосы поглощения Р6Ж (1), уровня рассеяния композиции ПП (классический крейзинг)–краситель (2) и исходного образца ПП (3). Степень деформации полимерной матрицы 100%.

Два наиболее ярких эффекта связаны с влиянием типа полимерной матрицы на поведение интенсивности полосы поглощения молекул красителя и уровень рассеяния композиции при термообработке (рис. 1–5). Для одних композиций оптическая плотность полосы поглощения Р6Ж при термообработке резко возрастает. Особенно сильно этот эффект проявляется в случае ПВХ (рис. 1а, 2а), ПК (рис. 1б, 2б), сополимера ВДФ–ТФЭ (рис. 1г, 3), в меньшей степени он характерен для ПП, деформированного по механизму классического крейзинга (рис. 1е, 4). Для матриц на основе ПЭТФ (рис. 1д) и ПС (рис. 1в, 2в) интенсивность полосы поглощения Р6Ж при термообработке почти не меняется. Уровень рассеяния резко снижается в случае ПВХ (рис. 1а, 2а). Немного в меньшей степени это заметно и в случае ПС (рис. 1в, 2в). Для ПП (рис. 1е, 4, 5), сополимера ВДФ–ТФЭ (рис. 1г, 3) и ПК (рис. 1б, 2б) уровень рассеяния меняется очень слабо либо вообще остается постоянным. ПЭТФ (рис. 1д) – единственная полимерная матрица, где уровень рассеяния при термообработке не снижается, а растет.

Увеличение интенсивности полосы поглощения Р6Ж при термообработке объясняется миграцией молекул красителя в объеме образца, в результате которой резко возрастает равномерность их распределения в матрице полимера и начинает действовать закон поглощения оптического излучения – закон Ламберта–Бэра, устанавливающий связь между оптической плотностью полосы поглощения и содержанием соответствующего ком-

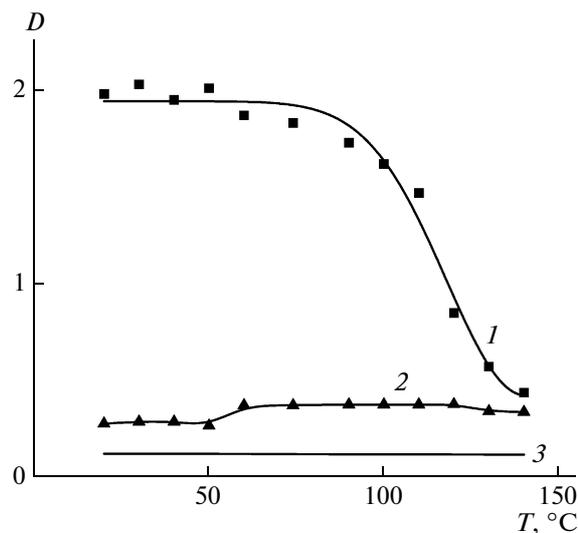


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности полосы поглощения Р6Ж (1), уровня рассеяния композиции ПП (делокализованный крейзинг)–краситель (2) и исходного образца ПП, предварительно обработанного при 140°C в течение 1 ч (3). Степень деформации полимерной матрицы 100%.

понента в системе (прямо пропорциональная зависимость). При этом, по-видимому, на первой стадии молекулы красителя переходят из адсорбированного состояния с поверхности фибриллированного материала крейзинга в его объем, а затем в объем блочных участков [7, 8].

Для анализа причин, приводящих к миграции молекул красителя в матрице полимера при термообработке и влияющих на изменение интенсивности полосы поглощения молекул красителя, сопровождающее такую миграцию, целесообразнее всего использовать термодинамические представления о состоянии двухкомпонентной системы полимер–краситель, а именно такой термодинамический параметр, как свободная энергия смешения. Свободная энергия смешения характеризует уровень термодинамической совместимости компонентов искомой системы и в значительной степени определяется разницей между энергией межмолекулярного взаимодействия в полимере и энергией взаимодействия между полимером и красителем. Указанные энергетические параметры связаны с энтальпией (теплотой) смешения, входящей (наряду с энтропией смешения) в выражение для свободной энергии смешения [12]. Все исследованные полимеры (по отношению к состоянию аморфных областей при комнатной температуре) можно разделить на две группы: стеклообразные аморфные (ПВХ, ПК, ПС, ПЭТФ) и аморфно-кристаллические, аморфная фаза которых находится в высокоэластическом состоянии (ПП, сополимер ВДФ–ТФЭ). Полагаем, что система полимер–

краситель после ее формирования методом крейзинга и удаления жидкой среды как для стеклообразных, так и аморфно-кристаллических полимеров находится в метастабильном (неравновесном) состоянии. Молекулы Р6Ж после проведения стадии крейзинга (с последующей выдержкой образца в водном растворе красителя) сорбированы на поверхности фибриллизованного материала крейзов.

Если свободная энергия смещения (по абсолютной величине, но с отрицательным знаком) достаточно высока, то с переходом полимерной матрицы (ПВХ, рис. 1а, 2а; ПК, рис. 1б, 2б) в высокоэластическое состояние, когда подвижность макромолекул резко возрастает, в системе начинает идти процесс диффузии молекул красителя в объем полимера (фибриллы и блочная часть). Для аморфно-кристаллических полимерных матриц (аморфные области при комнатной температуре находятся выше T_g) процесс миграции, так же как и для стеклообразных полимеров, начинается при повышенной температуре. На наш взгляд, это обусловлено возрастанием интенсивности теплового движения макромолекул и снижением вязкости среды с ростом температуры. Особенно ярко этот эффект проявляется в случае сополимера ВДФ–ТФЭ (рис. 1г, 3). В том случае, если свободная энергия смещения мала (ПЭТФ, рис. 1д; ПС, рис. 1в, 2в), молекулы красителя остаются локализованными в тех местах полимерной матрицы, в которых они оказались после проведения стадии крейзинга (межфибриллярные области и нанопоры крейзов). Итак, изменение оптической плотности полосы поглощения Р6Ж при термообработке (степень роста интенсивности полосы или ее постоянство), напрямую связанное с равномерностью распределения и содержанием молекул красителя в матрице полимера, определяется, главным образом, свободной энергией смещения в системе полимер–краситель. Можно полагать, что с ростом этого термодинамического параметра концентрация молекул красителя в полимерной матрице (фибриллы, блочная часть) и интенсивность соответствующей полосы поглощения, как мера вышеуказанной концентрации, будут возрастать.

Сильный рост полосы поглощения молекул красителя при термообработке в случае ПВХ (рис. 1а, 2а), сополимера ВДФ–ТФЭ (рис. 1г, 3) и ПК (рис. 1б, 2б) можно объяснить высоким уровнем ион-дипольного взаимодействия между ионогенным компонентом (таким как Р6Ж) и макромолекулами указанных полимерных матриц, благодаря присутствию в них молекулярных фрагментов (CCl , CF и CO_3 -карбонатной группы) с достаточно высокой полярностью. Отсутствие заметного влияния термообработки на ин-

тенсивность полосы поглощения Р6Ж для систем на основе ПС (рис. 1в, 2в) и особенно ПЭТФ (рис. 1д) можно объяснить, в первом случае, низкой энергией межмолекулярного взаимодействия полимер–краситель (в макромолекуле ПС нет фрагментов с достаточно высоким дипольным моментом), во втором случае (ПЭТФ), это может быть обусловлено, главным образом, снижением содержания аморфных областей за счет кристаллизации полимера при термообработке.

Полипропилен (классический крейзинг) стоит особняком в ряду исследованных полимерных матриц, так как несмотря на сугубо гидрофобную его природу и отсутствие каких либо взаимодействий с молекулами Р6Ж, кроме ван-дер-ваальсовых (дисперсионных), в соответствующей композиции наблюдается достаточно заметный рост интенсивности полосы поглощения молекул красителя при термообработке (рис. 1е, 4). Объясняется это, на наш взгляд, перестройкой кристаллической структуры изотактического ПП при термообработке: переход из малоупорядоченной смектической фазы в моноклинную с ростом степени кристалличности [13]. Такой переход приводит, по-видимому, к механическому захвату молекул красителя новыми участками полимерной матрицы в связи с резким увеличением сегментальной подвижности макромолекулярных цепей. При этом система оказывается в неустойчивом состоянии, что подтверждается наличием максимума на кривой I (рис. 4), после которого оптическая плотность полосы Р6Ж начинает заметно снижаться. Этот вывод согласуется с результатами, полученными для системы на основе ПП, деформированного по механизму так называемого делокализованного крейзинга. Морфология этого материала в отличие от полимеров, деформированных по механизму классического крейзинга, не содержит блочных участков и представляет собой (после деформации в ААС) достаточно однородную нанопористую среду, образованную фибриллами, соединяющими стенки кристаллических ламелей [6, 13].

Поскольку ПП (для получения материала, который деформируется в жидкой среде по механизму делокализованного крейзинга) предварительно подвергается отжигу (140°C , 1 ч), его структура характеризуется высокой степенью кристалличности с преобладанием моноклинной модификации. По этой причине дальнейшая термообработка композиции уже не приводит к росту интенсивности полосы поглощения молекул красителя (рис. 5). Наоборот, оптическая плотность полосы поглощения Р6Ж начинает быстро и достаточно резко снижаться, как это имело место выше точки максимума у системы на основе ПП, деформированного по механизму классиче-

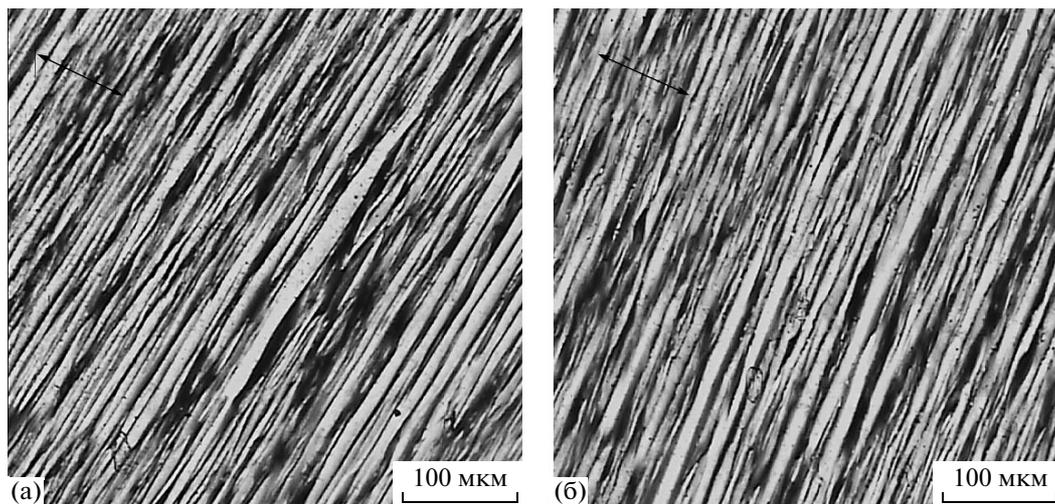


Рис. 6. Оптико-микроскопические снимки композиции ПЭТФ–Р6Ж до (а) и после ее термообработки при 120°C (б). Здесь и на рис. 7–11 стрелкой показано направление вытяжки.

ского крейзинга. Подобный эффект объясняется уменьшением содержания красителя в композиции при термообработке за счет его миграции на внешнюю поверхность образца. Это подтверждается визуально, поскольку перед каждой съемкой спектра образец протирали для удаления появляющегося на поверхности красителя. Причина так называемого “выпотевания” молекул красителя из композиции при термообработке может быть обусловлена усилением интенсивности теплового движения макромолекул и снижением вязкости среды с ростом температуры. При этом из-за низкой совместимости компонентов (ионогенный краситель, гидрофобная матрица) свободная энергия смешения может оказаться существенно положительной величиной, и полимерная матрица в связи с этим стремится избавиться от нежелательного компонента в ее объеме.

Таким образом, анализ процессов миграции молекул красителя в матрице полимера предполагает, во-первых, наличие метастабильного (неравновесного) состояния системы после проведения стадии крейзинга и введения молекул красителя в фибриллизированный материал крейзов и, во-вторых, положение, согласно которому как глубина, так и направление указанных процессов определяются свободной энергией смешения компонентов.

Анализ изменения уровня рассеяния позволяет сделать определенные заключения относительно протекания процесса залечивания полимерных матриц при термообработке. Феномен залечивания обусловлен исчезновением рассеивающих областей в объеме образца. В качестве таких областей в нашем случае выступают неоднородности оптической среды, такие как граница раздела между крейзами и блочной частью, а

также внутренние межфазные поверхности раздела (главным образом, межфибриллярные границы в крейзах и поверхность, связанная с наличием пор). Механизм залечивания высокодисперсного фибриллизованного материала крейзов при термообработке (после удаления жидкой среды из образца), по нашему мнению, обусловлен интенсивной крупномасштабной сегментальной подвижностью, которая начинает проявляться выше T_c полимерного материала. Такая подвижность, сопровождающаяся в нашем случае полной усадкой полимерной матрицы, инициирует миграцию сегментов макромолекулярных цепочек через внутренние межфазные поверхности раздела. Это приводит к их исчезновению, в результате чего уровень рассеяния снижается.

Сильное, или просто заметное, снижение уровня рассеяния в случае стеклообразных полимеров ПВХ (рис. 2а) и ПС (рис. 2в) свидетельствует в пользу протекания процесса залечивания в этих полимерных матрицах при термообработке. Для ПП, деформированного по механизму классического крейзинга, такое постоянство уровня рассеяния и достаточно существенное его отличие от уровня рассеяния исходного некрейзованного образца означает либо отсутствие, либо резкое снижение интенсивности процесса залечивания при отжиге композиции (рис. 4). Судить о протекании процесса залечивания в системах на основе сополимера ВДФ–ТФЭ и ПП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, используя лишь данные по рассеянию, нельзя в связи с очень незначительной разницей уровней рассеяния композиций и исходных образцов (рис. 3, 5).

Для получения более полной информации о процессах, протекающих при термообработке

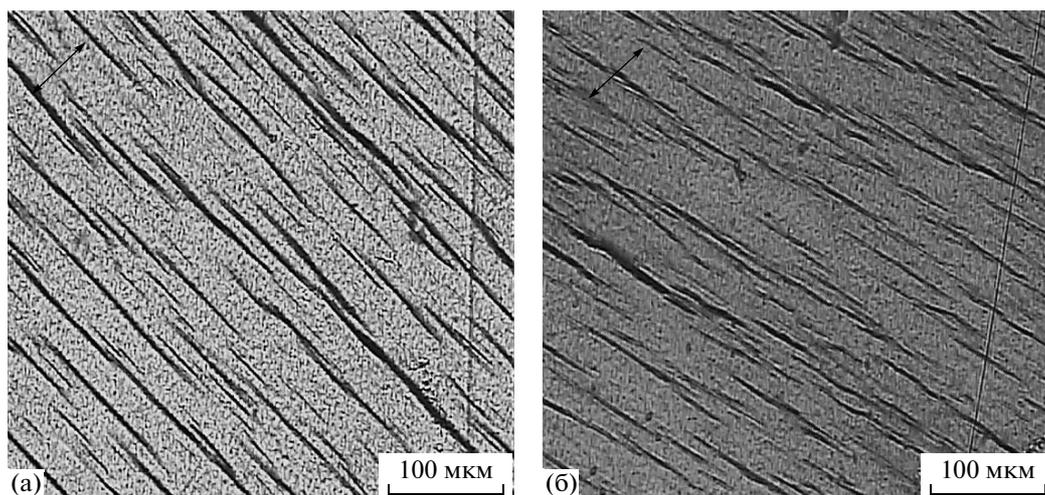


Рис. 7. Оптико-микроскопические снимки композиции ПП (классический крейзинг)—Р6Ж до (а) и после ее термообработки при 120°С (б).

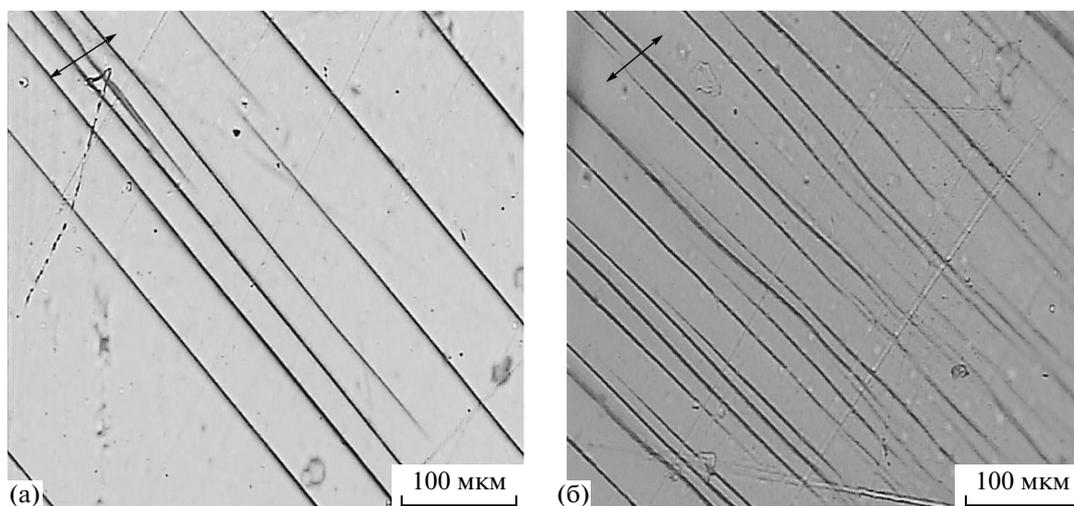


Рис. 8. Оптико-микроскопические снимки композиции сополимер ВДФ—ТФЭ—Р6Ж до (а) и после ее термообработки при 120°С (б).

композиций, необходимо исследование микроскопических снимков соответствующих систем. Отсутствие окраски блочной части в композиции с ПЭТФ (рис. 6) и, наоборот, достаточно интенсивная розовая (на снимке серая) окраска ПП (рис. 7) и особенно сополимера ВДФ—ТФЭ (рис. 8) свидетельствует о протекании миграции молекул красителя при отжиге лишь в двух последних случаях. Анализ оптических снимков для композиций на основе ПК подтверждает спектральные данные относительно миграции молекул красителя в матрице полимера при термообработке, поскольку блочная часть в результате отжига приобретает розовую (серую на рис. 9б) окраску, т.е. часть молекул Р6Ж из крейзов при термообработке переходит в блочную часть. В

случае ПВХ данные оптической микроскопии (рис. 10) подтверждают протекание процессов миграции молекул красителя в матрице полимера и залечивания крейзов при термообработке. Ярко окрашенные полосы при отжиге пропадают, и образец приобретает достаточно равномерную окраску. Данные оптической микроскопии для ПС не позволяют получить надежные результаты относительно процессов, протекающих при отжиге, в связи с неоднородностью поверхностного рельефа. Снимок не поддается однозначной интерпретации из-за наличия красителя в углублениях на поверхности образца. Однако электронно-микроскопические снимки (рис. 11) подтверждают исчезновение крейзов при термообработке, т.е. процесс залечивания в данном слу-

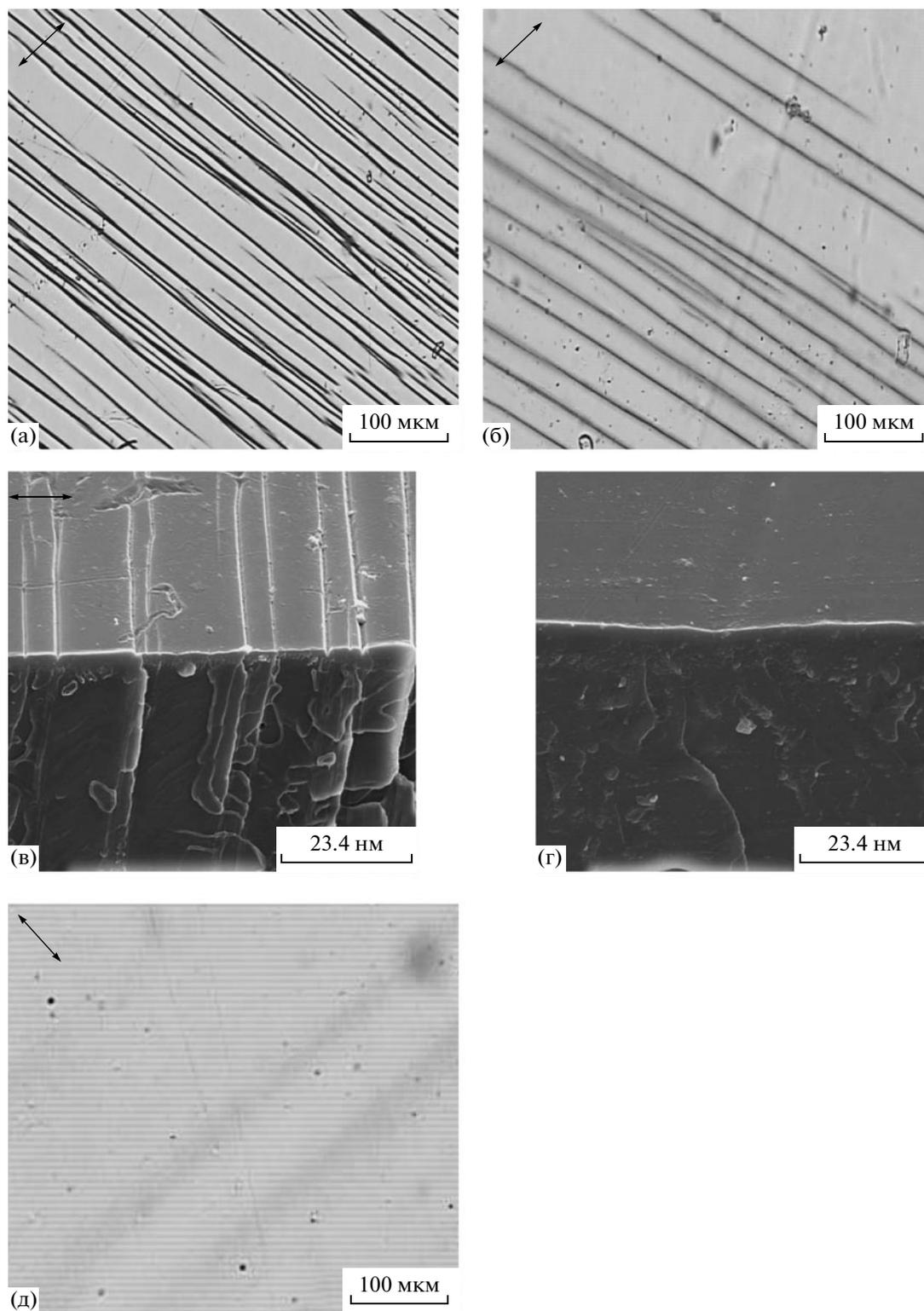


Рис. 9. Оптико-микроскопические (а, б) и электронно-микроскопические (в, г) снимки композиции ПК–Р6Ж до (а, в) и после ее термообработки при 160°C (б, г); д – оптико-микроскопический снимок крейзованного ПК без красителя после термообработки при 160°C.

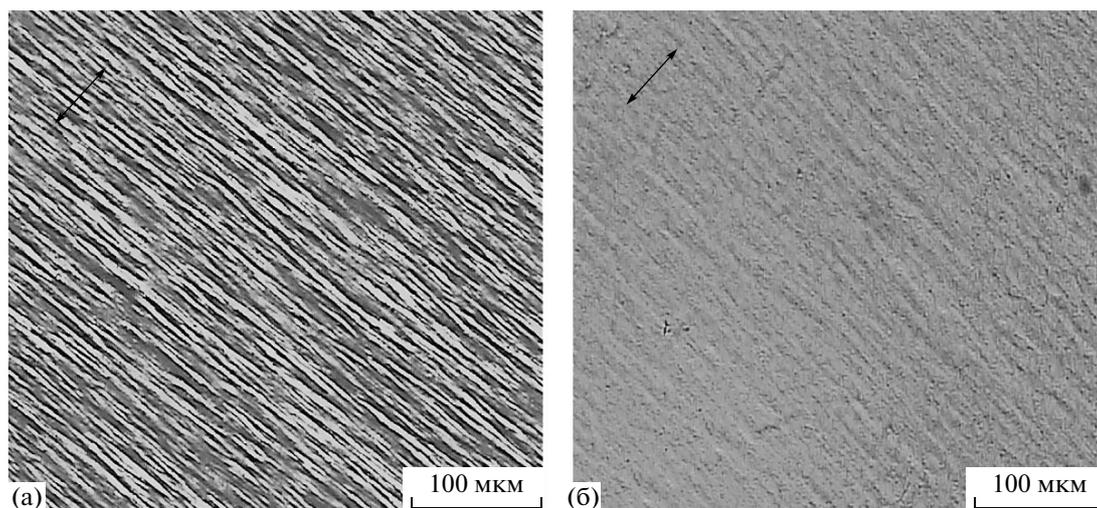


Рис. 10. Оптико-микроскопические снимки композиции ПВХ–Р6Ж до (а) и после ее термообработки при 110°C (б).

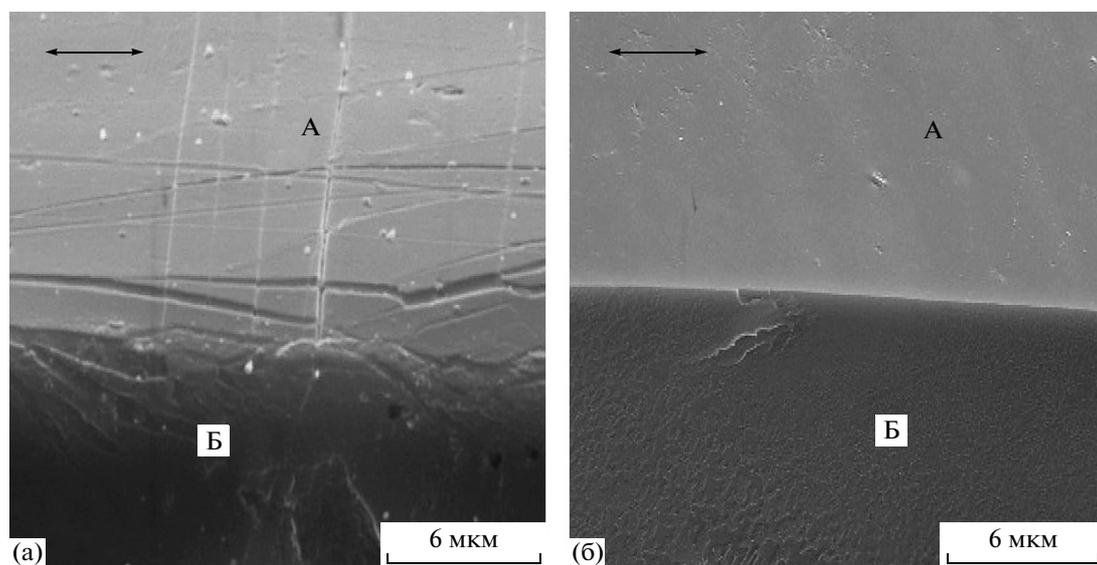


Рис. 11. Электронно-микроскопические снимки композиции ПС–Р6Ж до (а) и после ее термообработки при 130°C (б). А – внешняя поверхность, Б – поверхность скола.

чае действительно протекает, что согласуется с результатами по исследованию рассеяния.

В случае кристаллизующихся и аморфно-кристаллических полимеров, а именно ПЭТФ (рис. 6), сополимера ВДФ–ТФЭ (рис. 8) и ПП (классический крейзинг, рис. 7), о резком снижении интенсивности протекания процесса залечивания можно судить по наличию на оптических снимках образцов после отжига контрастных черных полос (крейзов). Для композиций на основе ПК из анализа оптических снимков (рис. 9а, 9б) не удастся сделать однозначный вывод относительно процесса залечивания. Это связано с тем, что

в данном случае даже после отжига образца на участках, соответствующих крейзам в исходной композиции, остается достаточно большое количество красителя. Подтверждение тому – присутствие окрашенных полос на оптическом снимке после отжига образца (рис. 9б). Уверенно говорить о протекании процесса залечивания для композиций на основе ПК можно, лишь проведя анализ электронно-микроскопических снимков соответствующих образцов, либо исследуя оптические снимки чистого ПК (без содержания молекул Р6Ж). Исчезновение крейзов после термообработки, как следует из рассмотрения электрон-

но-микроскопических снимков соответствующей композиции (рис. 9в, 9г) и оптического снимка чистого ПК (рис. 9д), свидетельствует о протекании процесса залечивания и в данном случае.

Итак, анализ результатов, полученных с использованием спектральных и микроскопических методик, позволяет заключить, что процесс залечивания фибриллизованного материала крейзов протекает в случае аморфных стеклообразных полимеров (ПВХ, ПС, ПК), для аморфно-кристаллических полимерных матриц (ПП, деформированный по механизму классического крейзинга, сополимер ВДФ–ТФЭ) и стеклообразных кристаллизующихся (ПЭТФ) интенсивность этого процесса резко снижается. Для ответа на вопрос, протекает ли процесс залечивания в случае ПП, деформированного по механизму децентрализованного крейзинга, необходимо проведение механических испытаний. Такое отличие поведения стеклообразных полимеров и полимеров содержащих кристаллическую фазу по отношению к процессу залечивания обусловлено существенно неодинаковой подвижностью макромолекул в этих случаях. Для стеклообразных полимеров выше T_g имеет место интенсивная крупномасштабная сегментальная подвижность, которая обеспечивает протекание процесса залечивания. Внутренние межфазные поверхности раздела при этом исчезают и уровень рассеяния снижается. Для аморфно-кристаллических полимеров подвижность макромолекул с ростом температуры не может сильно меняться в связи с наличием кристаллических участков, которые тормозят движение макромолекул.

Обращает на себя внимание необычное изменение уровня рассеяния композиций на основе ПЭТФ, т.е. не снижение (или постоянство), а определенный его рост при термообработке (рис. 1д). Важно отметить, что при этом наблюдается и самоудлинение образца. Логично предположить, что оба упомянутых процесса связаны с кристаллизацией фибрилл и последующей ориентированной кристаллизацией блочных участков, расположенных между крейзами. Явление так называемого спонтанного самоудлинения полимерных материалов (в основном ПЭТФ) при отжиге изучено достаточно подробно [14], но увеличение уровня рассеяния в результате протекания этого процесса, насколько нам известно, до сих пор не наблюдалось. Можно полагать, что отсутствие залечивания и связанного с ним снижения уровня рассеяния для ПЭТФ обусловлено более высоким значением скорости кристаллизации фибрилл при термообработке по сравнению со скоростью залечивания, поскольку наличие кристаллических участков в фибриллах должно

приводить к резкому снижению подвижности макромолекул.

Для композиций с ПС (рис. 2в) в отличие от систем на основе ПВХ и ПК (рис. 2а, 2б) изменение спектральных характеристик начинается существенно (на 45°C) ниже T_g . Объяснить такое поведение указанных параметров можно, на наш взгляд, лишь предположив более высокий уровень подвижности макромолекул в фибриллизованном материале крейзов для ПС по сравнению с ПВХ и ПК. Причина, по которой эффект снижения температуры наблюдается лишь для ПС, может быть обусловлена уровнем межмолекулярных взаимодействий на межфибрилярной границе раздела фаз. Низкий уровень энергии такого взаимодействия должен приводить к более высокой подвижности макромолекул на межфазной границе. В связи с отсутствием у макромолекул ПС (в отличие от ПВХ и ПК) молекулярных фрагментов с достаточно высокой полярностью наиболее низкий уровень межцепного взаимодействия следует ожидать именно для этой полимерной матрицы. Таким образом, анализ рассеяния в видимой области полимерными матрицами позволяет определить температурный диапазон резкого изменения подвижности макромолекул в высокодисперсном фибриллизованном материале крейзов.

Итак, сравнительное исследование поведения ряда полимерных матриц по отношению к красителю Р6Ж свидетельствует о том, что содержание молекул красителя в них при термообработке (в результате миграции этих молекул из мест локализации на поверхности фибрилл в объем образца) определяется энергией межмолекулярных взаимодействий в системе полимер–краситель (свободной энергией смешения компонент указанной системы). Процесс залечивания фибриллизованного материала крейзов протекает в случае аморфных стеклообразных полимеров (ПВХ, ПС, ПК). Для аморфно-кристаллических (ПП, деформированный по механизму классического крейзинга, сополимер ВДФ–ТФЭ) и кристаллизующихся (ПЭТФ) полимерных матриц интенсивность протекания этого процесса при термообработке резко снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishenko A.A.* // Quantum Electronics. 1994. V. 24. № 6. P. 471.
2. *Kaur A., Cazeca M.J., Sengupta S.K., Kumar J., Tripathy S.K.* // Synth. Met. 2002. V. 126. № 2–3. P. 283.
3. *Ciuchi F., Mazzulla A., Carbone G., Cipparrone G.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5689.
4. *Bakeev N.F., Volynskii A.L.* Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.

5. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
6. *Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
7. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Волынский А.Л., Дементьев А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 823.
8. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Волынский А.Л., Дементьев А.И., Ярышев Н.Г., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 446.
9. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
10. *Reisfeld R., Zusman R., Cohen Y., Eyal M.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 147. № 23. P. 142.
11. *Чибисов А.К., Кеце Г.А., Левшин Л.В., Славнова Т.Д.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 38. № 1. С. 83.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 283.
13. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 4. С. 598.
14. *Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Кулебякина А.И., Большакова А.В., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1224.

УДК 541.64:539.3:546.62

О РАЗРУШЕНИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ

© 2010 г. С. Л. Баженов*, В. Г. Гринев**, О. И. Кудинова**, Л. А. Новокшопова**

* Учреждение Российской академии наук
Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

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

Поступила в редакцию 09.04.2009 г.

Принята в печать 13.07.2009 г.

Исследованы механические свойства полимеризационно наполненных композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного ПЭ и дисперсных частиц алюминия. Полученные композиты сохраняют способность к значительным пластическим деформациям вплоть до объемной доли наполнителя $\varphi = 0.57$. Выведена формула, описывающая зависимость разрушающего напряжения при растяжении композиционного материала со случайно распределенными частицами от объемной доли наполнителя. Формула Нильсена для модели композита с регулярно расположенными частицами является приближением формулы, предложенной в настоящей работе для материала со случайно распределенными частицами.

ВВЕДЕНИЕ

В развитии дисперсно-наполненных полимерных композитов можно выделить три этапа. Первый связан с разработкой твердого ракетного топлива, которое представляло собой высоконаполненный композит на основе каучукообразной матрицы; второй этап начался в 70-х годах XX века, когда были созданы композиты на основе термопластичных матриц и жестких неорганических частиц; на третьем этапе развития появились нанокompозиты.

Результаты первого этапа исследования механических характеристик наполненных композитов суммировал Nielsen [1, 2], который моделировал материал частицами кубической формы, расположенными в узлах регулярной кубической решетки. Исходя из модели, согласно которой при растяжении все частицы отслаиваются от матрицы и трещина проходит через образовавшиеся поры, была получена следующая формула для прочности композита σ_c :

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - \varphi^{2/3}), \quad (1)$$

где φ — объемная доля наполнителя и σ_m — прочность матрицы. Эта формула отражает отношение площади сечения к объему частиц.

Модель регулярно упакованных частиц лучше описывает экспериментальную прочность композита, если частицы считать сферическими [3]:

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - \beta\varphi^{2/3}) \quad (2)$$

($\beta = 1.21$). Параметр β различен для частиц сферической и кубической формы, поэтому его иногда называют “фактором формы”.

При выводе формул (1) и (2) пренебрегали влиянием концентрации напряжения вблизи частиц. Это предположение оправдано, если матрица является пластичной, а частицы мелкие (~10 мкм), и их размер не превышает некоторое критическое значение, определяемое вязкостью разрушения матрицы [4]. Возможность отслоения частиц непосредственно перед разрушением связана с тем, что деформация пластичного материала при этом велика (порядка сотен процентов).

При растяжении деформация отслоения частиц определяется их адгезией к матрице. Чем лучше адгезия, тем позже они отслаиваются. При разрушении пластичных композитов, когда деформация достигает сотен процентов, все частицы можно считать отслоенными. Напротив, в пределе текучести при формировании шейки деформация сравнительно невысока (10–15%), и доля отслоенных частиц зависит от прочности адгезии. Поэтому предел текучести наполненного композита в отличие от прочности зависит от адгезии. Один из методов оценки качества адгезии

E-mail: bazhenov_sl@rambler.ru (Баженов Сергей Леонидович).

основан на определении доли отслоенных частиц исходя из величины предела текучести композита [5]: чем больше доля, тем хуже адгезия.

На втором этапе разработки наполненных композитов в качестве матрицы стали использовать термопластичные матрицы. Жесткие частицы вводят в них в различных целях. Обычно это делают для увеличения модуля упругости материала. Однако бывают и другие цели: например, улучшение теплостойкости, изменение электропроводности, магнитных свойств, снижение износа при трении, снижение горючести и т.д. Основным недостатком таких композитов является их хрупкость [6, 7].

Композиты на основе каучукоподобных и термопластичных матриц при растяжении ведут себя принципиально различно. Деформация композитов в первом случае при разрыве остается достаточно высокой (~100%), и материал не становится хрупким даже при очень большой объемной доле наполнителя [2]. Напротив, в случае термопластичных матриц при некоторой критической концентрации неорганического наполнителя наблюдается переход к хрупкому разрушению композита [6, 7]. Переход к хрупкому поведению происходит в узком интервале степеней наполнения, и деформация при разрыве ϵ_r резко падает от сотен до нескольких процентов. Такое поведение характерно для композитов на основе жесткого наполнителя и самых разных термопластичных полимеров [7].

Переход к хрупкому поведению наблюдается при сравнительно небольшой концентрации наполнителя, типичное значение которой составляет ~15 об. %, поэтому на практике наполненные композиты обычно являются весьма хрупкими материалами. Граница перехода к хрупкому разрушению определяется прежде всего свойствами матрицы. Чем выше степень упрочнения матрицы, зависящая от ее ММ, тем выше критическая степень наполнения. Значит, в наполненных системах желательно использовать матрицы с высокой ММ. К сожалению, такие матрицы имеют высокую вязкость при течении и плохо смешиваются с частицами.

В соответствии с работой [7] переход к хрупкому разрушению композита обусловлен тем, что при некоторой критической степени наполнения шейка формируется, но не распространяется вдоль образца. Это обусловлено тем, что в зоне образования шейки локальная деформация композита достигает нескольких сотен процентов, что может оказаться достаточным для разрушения. В остальной части образца деформация остается пренебрежимо малой. Поскольку длина области формирования шейки невелика, макроскопическая деформация при разрыве композита мала, несмотря на большую локальную деформацию в области разрушения. Следовательно, мож-

но предположить, что при использовании однородно деформирующейся матрицы, растяжение которой не сопровождается образованием шейки, материал способен сохранять пластичность до очень высоких степеней наполнения. Иными словами, охрупчивания композита можно избежать при использовании не только каучукоподобных, но и термопластичных матриц, если они деформируются без образования шейки.

Исследуемый композит, состоящий из матрицы сверхвысокомолекулярного ПЭ и частиц алюминия Al, разрабатывали для получения материала, не проводящего электрический ток и имеющего высокую теплопроводность. Электрические свойства и теплопроводность такого композита описаны в работе [8]. Было установлено, что этот материал имеет уникальные механические характеристики и сохраняет свою пластичность вплоть до очень высоких степеней наполнения.

Сверхвысокомолекулярный ПЭ имеет очень большую ММ ($\sim 2.5 \times 10^6$), что чрезвычайно затрудняет его переработку. Методы механического смешения не позволяют равномерно смешивать сверхвысокомолекулярный ПЭ с наполнителем из-за недостаточной текучести полимера. Однако метод полимеризационного наполнения обеспечивает равномерное распределение частиц в объеме композита вплоть до очень высоких степеней наполнения [8–10].

Цель настоящей работы – исследование влияния наполнителя на механические характеристики композита. Кроме того, проверялось предположение, что переход к хрупкому разрушению может быть подавлен при использовании не только каучукоподобной, но и термопластичной матрицы, если в ней не образуется шейка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты сверхвысокомолекулярный ПЭ–Al в широком диапазоне содержания наполнителя получали по технологии полимеризационного наполнения [8], $M_n \approx 2.5 \times 10^6$. В качестве наполнителя при синтезе использовали дисперсный Al с частицами сферической формы и средним диаметром $d \approx 10$ мкм. Содержание наполнителя в композиционном материале определяли методом ТГА на дериватографе Q-1500 D. Содержание наполнителя в композите сверхвысокомолекулярный ПЭ–Al изменяли в диапазоне 0.04–0.63 объемных долей.

Влияние давления и температуры прессования на механические свойства композита ПЭ–Al исследовали в работе [11]. Образцы получали горячим прессованием синтезированных порошков композита при 433 ± 5 К и удельном давлении (сохранявшемся и при охлаждении образцов) 10 МПа. Скорость охлаждения образцов ~ 17 град/мин.

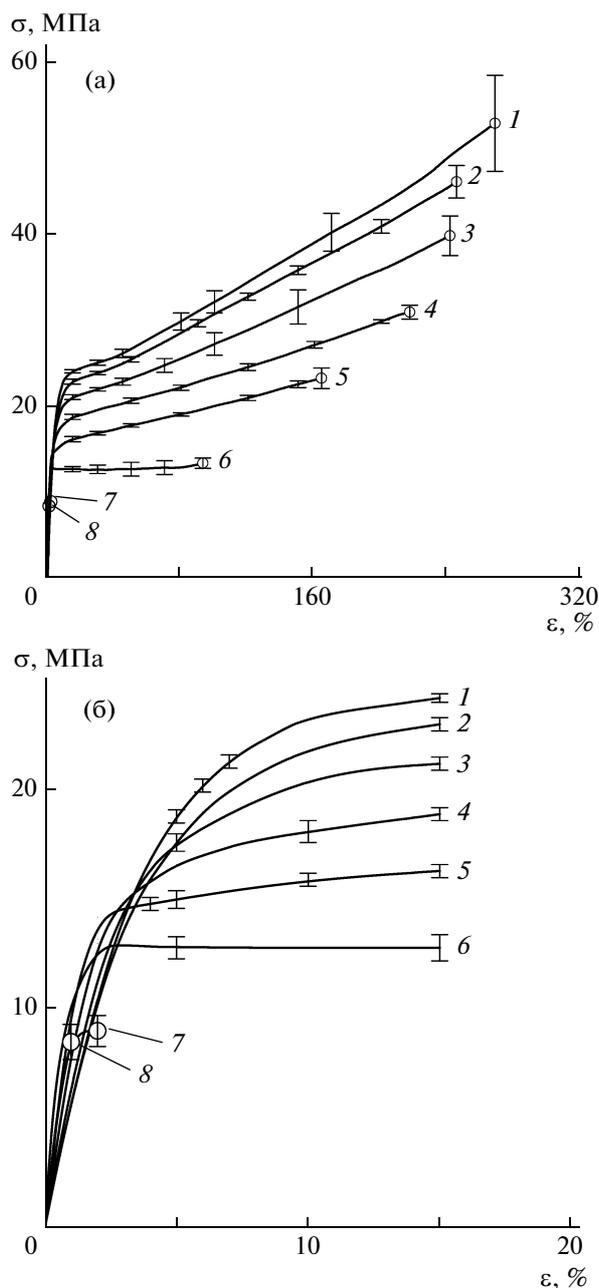


Рис. 1. Диаграммы растяжения напряжение σ –деформация ε для образцов сверхвысокомолекулярный ПЭ–АІ: а – общий вид, б – начальный участок. Объемная доля наполнителя $\varphi = 0$ (1), 0.04 (2), 0.10 (3), 0.19 (4), 0.32 (5), 0.57 (6), 0.62 (7) и 0.63 (8).

Указанные значения давления и температуры позволяют получить оптимальные механические характеристики материала.

Показатели механических свойств материалов (модуль упругости при растяжении E , предел прочности σ_p и относительное удлинение при разрыве ε_p) определяли в режиме одноосного растяжения образцов в соответствии с ГОСТ 9550 и ГОСТ 11262 (ASTM D 638) на универсальной испытательной машине “JJ Instruments T5K” при

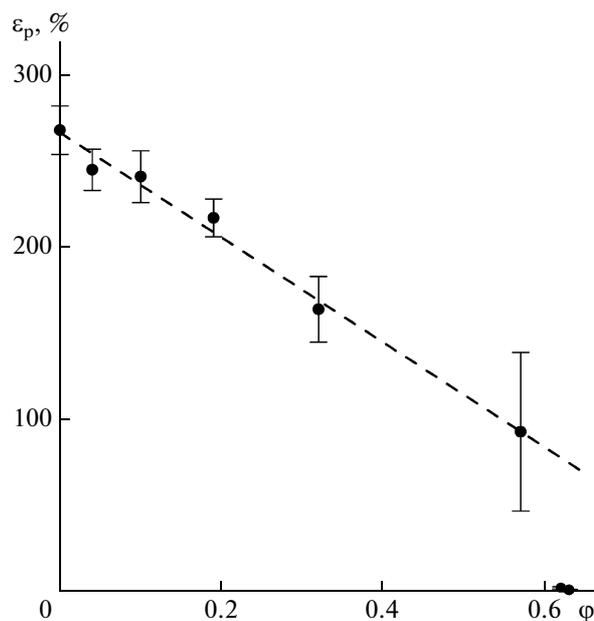


Рис. 2. Зависимость деформации при разрыве ε_p от объемной доли наполнителя φ для композита сверхвысокомолекулярный ПЭ–АІ.

комнатной температуре (294 К) и скорости деформации $\sim 0.017 \text{ с}^{-1}$. Образцы в форме двусторонних лопаток вырезали с помощью специального ножа из пластин толщиной 0.7–1.0 мм, приготовленных в пресс-форме закрытого типа. За результат испытания принимали среднее арифметическое по пяти–восемью параллельным измерениям. Плотность образцов исследованных материалов находили в соответствии с ГОСТ 15139 (ASTM D 1505) методами гидростатического взвешивания и пикнометрически. В работе использовали аналитические весы с точностью взвешивания до 0.0001 г, рабочая жидкость – *n*-гептан. Структуру наполненного материала исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе “JEOL” (модель JSM-35C).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные диаграммы растяжения – зависимости напряжения σ от деформации ε . Особенность деформационного поведения ненаполненного сверхвысокомолекулярного ПЭ при растяжении (отсутствие выраженного предела текучести) сохраняется в композите даже при высоких концентрациях наполнителя.

Зависимость деформации при разрыве ε_p композита сверхвысокомолекулярный ПЭ–АІ от объемной доли наполнителя φ представлена на рис. 2. При увеличении φ величина ε_p постепенно

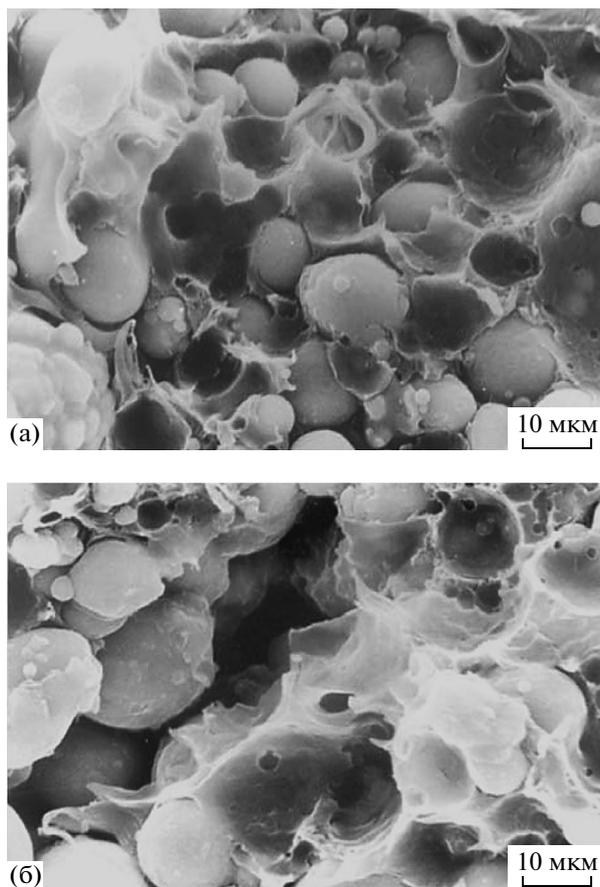


Рис. 3. Растровые электронно-микроскопические фотографии низкотемпературных сколов композита ($\phi = 0.62$). Распределение компонентов: а – относительно равномерное; б – неравномерное, с порами.

снижается от 270% (для ненаполненного полимера) до 95% (при $\phi = 0.57$). Дальнейшее повышение концентрации наполнителя до $\phi = 0.62$ приводит к резкому падению ϵ_p (до ~1–2%) и хрупкому разрушению материала. Таким образом, образцы полимеризационно наполненных композитов сохраняют способность к значительным пластическим деформациям до необычно высоких степеней наполнения ($\phi = 0.57$), практически сопоставимых с величинами, характеризующими наиболее плотную упаковку при утряске частиц сферической формы одинакового размера ($\phi = 0.524$ для кубической решетки шарообразных частиц) [12].

Следует отметить, что зависимость ϵ_p от ϕ (рис. 2) может быть аппроксимирована прямой линией, однако это приемлемо не для всей области исследования ($\phi = 0–0.63$), а лишь в диапазоне $\phi = 0–0.57$. Данное обстоятельство связано, очевидно, с переходом к хрупкому разрушению при изменении структуры композита сверхвысокомолекулярный ПЭ–Ал, обусловленным появ-

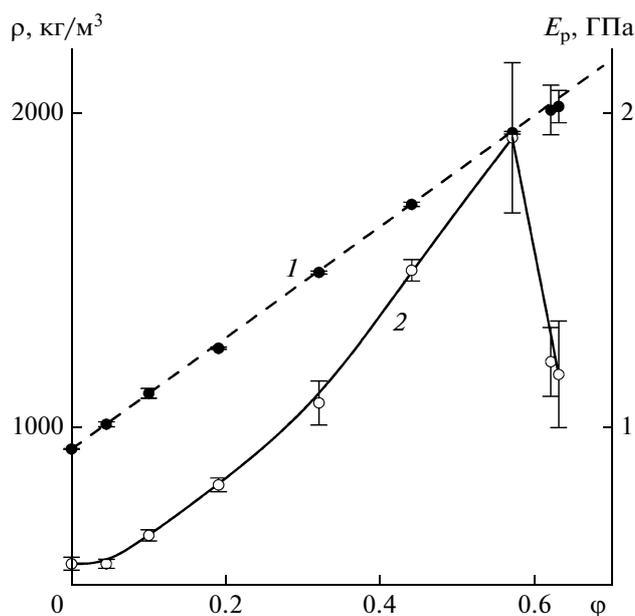


Рис. 4. Зависимость плотности ρ (1) и модуля упругости при растяжении E (2) от объемной доли наполнителя ϕ .

лением пор при $\phi = 0.62$, о чем свидетельствуют микрофотографии структуры материала.

Представление о структуре композита сверхвысокомолекулярный ПЭ–Ал при $\phi = 0.62$ дает рис. 3, на котором приведены растровые электронно-микроскопические фотографии поверхности скола, полученного при температуре жидкого азота. На фотографиях видны сферические частицы алюминия. При такой степени наполнения наряду с областями, в которых полимер равномерно распределен между частицами Ал (рис. 3а), в недеформированном материале заметны крупные поры (рис. 3б). При более низких степенях наполнения такие поры в исходном материале не наблюдались. Возрастание концентрации наполнителя ϕ до 0.62 сопровождается значительным повышением концентрации пор, увеличением количества непосредственно контактирующих частиц и ростом разброса плотности. Плотность композита при этом начинает немного отклоняться от прямой, соответствующей правилу смесей (рис. 4, прямая 1). Исходя из плотности сверхвысокомолекулярного ПЭ (934 кг/м³) и алюминия (2690 кг/м³) была оценена пористость композита. При степенях наполнения 0.62 и 0.63 пористость равна $1.2 \pm 0.3\%$, а при более низких степенях наполнения она не превышает 0.5%.

Зависимость модуля упругости композита E от содержания наполнителя ϕ приведена на рис. 4 (кривая 2). Кривая имеет ярко выраженный экстремальный характер. В диапазоне $\phi = 0–0.57$ модуль упругости постепенно возрастает от 570 МПа для сверхвысокомолекулярного ПЭ, не содержа-

шего наполнитель, до 1900 МПа для композита при $\varphi = 0.57$. Дальнейшее повышение концентрации частиц Al в композите до $\varphi = 0.62$ приводит к резкому снижению E , что можно связать с появлением крупных пор (рис. 3б).

Зависимость предела прочности при растяжении σ_p от объемной доли наполнителя φ для композита сверхвысокомолекулярный ПЭ—Al показана на рис. 5. Видно, что при увеличении концентрации наполнителя прочность материала снижается, однако при $\varphi > 0.57$ спад σ_p усиливается, что вызвано, очевидно, появлением пор (рис. 3б), ухудшающих механические характеристики композита.

Зависимость прочности σ_p от объемной доли наполнителя φ можно описать, используя выражение (2). Различие теории и эксперимента заметно лишь при высоких степенях наполнения (57 об. %). Однако выражения (1) и (2) получены в рамках модели [1, 2], в которой частицы наполнителя сферической формы расположены в узлах регулярной кубической решетки. Недостатком модели является неочевидность предположения о регулярном расположении частиц наполнителя в полимерной матрице. Для преодоления этого недостатка в настоящей работе выведена формула, демонстрирующая влияние наполнителя на прочность композита, наполненного случайно распределенными частицами.

Обычно при решении подобных задач вводят модель, предполагающую распределение частиц по объему материала, и из распределения полей напряжений выводят соотношение, описывающее прочность материала. Иная идея была применена в работе [13] для определения модуля упругости наполненного композита. Полагая модуль упругости неизвестной величиной, находили его изменение при повышении концентрации частиц на бесконечно малую величину. В результате получили дифференциальное уравнение, решение которого позволило найти модуль упругости композита.

В нашей работе указанный подход применен для определения прочности материала, содержащего поры. В рассматриваемой модели образование пор обусловлено нарушением контакта частиц наполнителя с полимерной матрицей при пластическом деформировании образца. Предполагали также, что все частицы наполнителя находятся внутри образовавшихся пор, а потому влияют на прочность материала подобно порам равного объема. В композите сверхвысокомолекулярный ПЭ—Al при концентрации наполнителя $\varphi > 0.57$ поры имеются также и в исходном недеформированном материале, что в данной модели не учитывалось.

Сферические частицы. Рассмотрим образец прямоугольной формы с поперечным сечением S

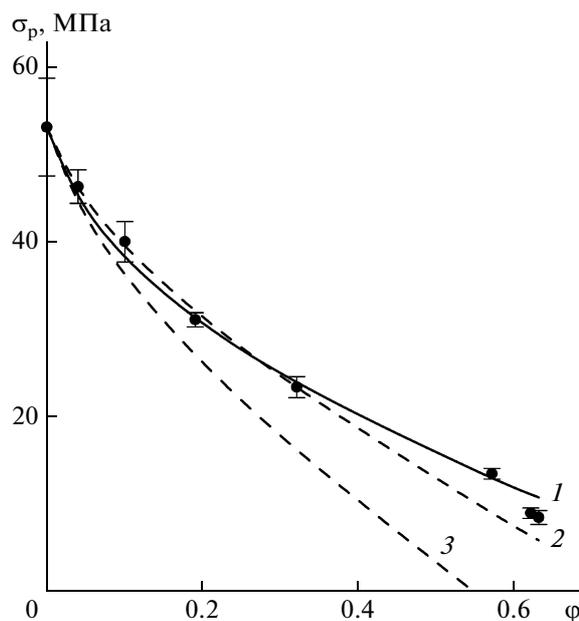


Рис. 5. Зависимость прочности при растяжении σ_p композита от объемной доли наполнителя φ . Точки — экспериментальные данные; кривые 1, 2 и 3 — расчет по формулам (5), (2) и (9) соответственно.

и длиной L . Допустим, что непосредственно перед разрушением поры шаровой формы диаметром r распределены случайно, и под воздействием растягивающей силы F образец разрушается по слабейшему поперечному сечению $A-A$ (рис. 6а). Пусть прочность композита при объемной доле пор φ равна неизвестной величине σ_p . Добавим в материал $d\varphi$ пор и найдем изменение прочности. Предположим, что частицы имеют форму шара радиусом r . Пусть величина $d\varphi$ очень мала, и под влиянием силы F разрушение материала с добавленным количеством пор происходит по тому же слабейшему сечению $A-A$ с отклонением в сторону поры B , если она находится на расстоянии не более h от плоскости $A-A$ (рис. 6б). Пройдя через пору B , поверхность разрушения затем отклоняется снова и возвращается в слабейшее сечение $A-A$, образуя таким образом поверхность разрушения $A'-A'$.

Вероятность случайного попадания поры B в слой толщиной $2h$ равна $P = 2h/L$. Добавленная объемная доля пор $d\varphi$ соответствует их объему $d\Omega = SLd\varphi$. Количество добавленных пор $dN_0 = d\Omega / (4\pi r^3/3) = SLd\varphi / (4\pi r^3/3)$. В слой толщиной $2h$ попадут не все поры, а их доля P , равная отношению $2h$ к длине образца L . Следовательно, в слой толщиной $2h$ попадет количество пор, равное их общему количеству, умноженному на вероятность P попадания в этот слой:

$$dN = PdN_0 = \frac{3Sh}{2\pi r^3} d\varphi. \text{ Таким образом, по сравне-}$$

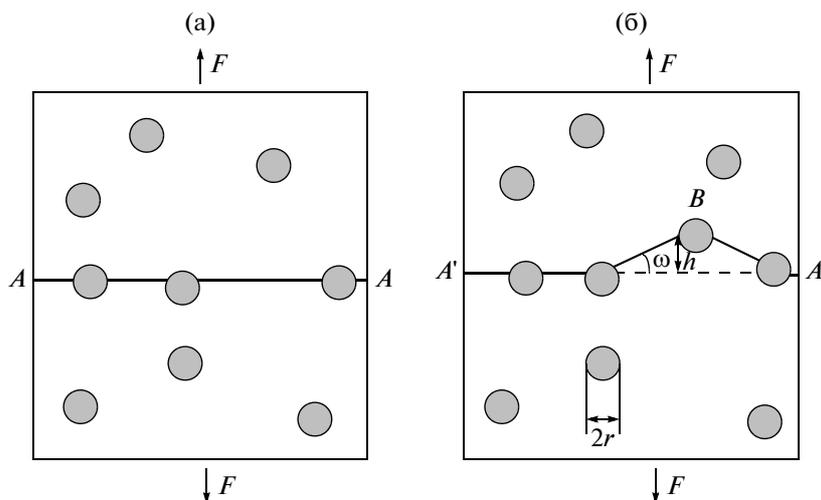


Рис. 6. Модель композита. Распространение трещины через случайно распределенные частицы (поры): а – первоначальное; б – при добавлении новой частицы (поры). F – приложенная растягивающая сила; r – радиус частиц; h – расстояние, на которое отклоняется трещина при разрушении; B – появившаяся частица (пора); $A-A$, $A'-A'$ – поверхности разрушения; ω – угол отклонения поверхности разрушения.

нию с сечением $A-A$ площадь поверхности разрушения $A'-A'$ уменьшится на величину $dS = \pi r^2 dN = \frac{3Sh}{2r} d\varphi$. Значит, при добавлении пор разрушающая сила снизится на величину dF , равную произведению разрушающего напряжения в материале на сечение пор, попавших в слой толщиной $2h$, т.е. $dF = -\sigma_p dS$. Знак “минус” отражает снижение разрывной нагрузки при добавлении пор. Величину уменьшения разрушающего напряжения при растяжении $d\sigma$ находим делением dF на площадь полимерной матрицы в сечении $A-A$. При этом предполагаем, что доля пор в рассматриваемом сечении равна их среднему значению, и площадь матрицы в сечении $A-A$ – $S(1 - \varphi)$ (S – площадь сечения образца):

$$d\sigma_p = -\frac{3h}{2r(1-\varphi)} \sigma_p d\varphi \quad (3)$$

Для оценки величины h учтем, что при распространении трещина не может отклониться на слишком большой угол по отношению к поверхности разрушения [13], и существует предельный угол ω отклонения трещины. Толщина слоя h будет равна расстоянию между частицами b , умноженному на синус угла ω , так что $h = \frac{b}{2} \sin \omega$. Расстояние между частицами b определим из размера частиц и их объемной доли $\varphi = \frac{4\pi r^3}{3b^3}$, т.е. $b = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}\varphi} r$,

откуда имеем $h = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6\varphi}} r \sin \omega$, тогда

$$d\sigma_p = -\sqrt[3]{\frac{9\pi \sin \omega}{16\varphi(1-\varphi)}} \sigma_p d\varphi \quad (4)$$

Для оценки ω учтем, что максимальное растягивающее напряжение достигается при $\omega = 60^\circ$ [14]. Поэтому будем считать $\omega = 60^\circ$. При таком значении угла $\sqrt[3]{\frac{9\pi}{16}} \sin \omega = 1.047$. Для простоты приведенную величину будем считать равной единице.

После разделения переменных и замены $x = \varphi^{1/3}$ получаем дифференциальное уравнение $\frac{d\sigma_p}{\sigma_p} = \frac{3x}{x^3 - 1} dx$, интегрирование которого дает [15]

$$\ln \sigma_p = \ln(1-x) - \frac{1}{2} \ln(1+x+x^2) + \sqrt{3} \arctg(1/\sqrt{3} + 2x/\sqrt{3}) + C,$$

где C – постоянная интегрирования, которую определяем из условия, что при нулевой концентрации пор ($\varphi = 0$) прочность материала равна прочности ненаполненной матрицы σ_0 . Переходя к исходной переменной φ , имеем следующее выражение:

$$\sigma_p = \sigma_0 \frac{1 - \varphi^{1/3}}{\sqrt{1 + \varphi^{1/3} + \varphi^{2/3}}} \times \exp \left\{ \sqrt{3} \left[\arctg \left(\frac{1 + 2\varphi^{1/3}}{\sqrt{3}} \right) - \frac{\pi}{6} \right] \right\} \quad (5)$$

Кубические частицы. Рассмотрим ту же задачу, но будем считать, что частицы имеют не сферическую, а кубическую форму с размером ребра a (рис. 7). Количество добавленных пор в данном

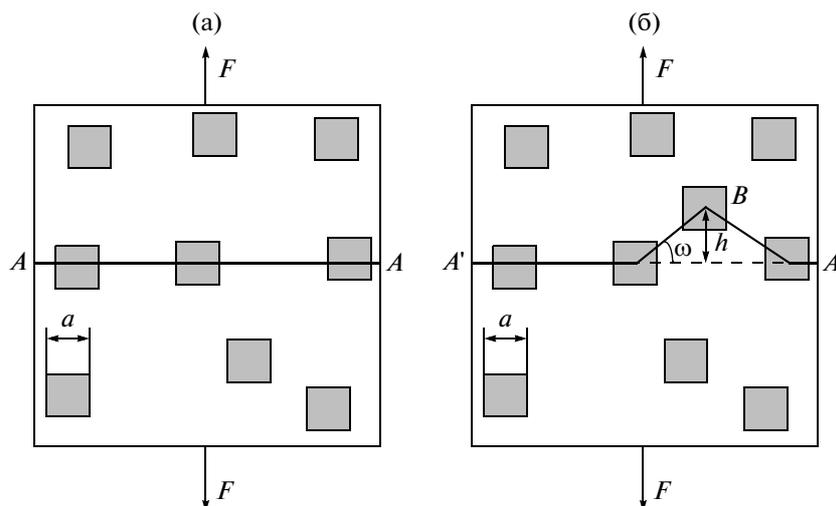


Рис. 7. Модель композита с частицами кубической формы. a – ребро куба.

случае равно $dN_0 = d\Omega/a^3 = SLd\varphi/a^3$. Вывод, аналогичный приведенному выше, дает

$$d\sigma_p = -\frac{2h}{a(1-\varphi)}\sigma_p d\varphi \quad (6)$$

Из $\varphi = a^3/b^3$ имеем $b = a/\varphi^{1/3}$, и с учетом соотношения $h = \frac{b}{2}\sin\omega$ получаем $h = (a/2\varphi^{1/3})\sin\omega$:

$$d\sigma_p = -\frac{\sin\omega}{(1-\varphi)\varphi^{1/3}}\sigma_p d\varphi \quad (7)$$

При обозначении $\sin\omega = \sqrt{3}/2 = \alpha$ решение этого уравнения имеет вид

$$\sigma_p = \sigma_0 \left(\frac{1 - \varphi^{1/3}}{\sqrt{1 + \varphi^{1/3} + \varphi^{2/3}}} \right)^\alpha \times \exp \left\{ \alpha \sqrt{3} \left[\arctg \left(\frac{1 + 2\varphi^{1/3}}{\sqrt{3}} \right) - \frac{\pi}{6} \right] \right\} \quad (8)$$

Отметим, что $\sqrt{3}/2 \approx 0.87$, и уравнения (5) и (8) очень близки.

Сравнение с экспериментом. Если комплекс $\frac{1 - \varphi^{1/3}}{\sqrt{1 + \varphi^{1/3} + \varphi^{2/3}}} \exp \left\{ \sqrt{3} \left[\arctg \left(\frac{1 + 2\varphi^{1/3}}{\sqrt{3}} \right) - \frac{\pi}{6} \right] \right\}$ обозначить через V , то выражение (5) примет вид $\sigma_p = \sigma_0 V$. Величина $R = 1 - V$ характеризует долю снижения прочности материала.

На рис. 8 приведена зависимость предела прочности при растяжении σ_p композита сверхвысокомолекулярный ПЭ–А1 от φ в координатах σ_p – R . Как видно, экспериментальные точки близки к теоретической кривой вплоть до $\varphi = 0.57$, но отклоняются от нее при $\varphi \geq 0.62$, что связано с переходом от пластичного (область I) к хрупкому (область II) разрушению композита. Величину V

можно использовать в качестве координатного параметра, позволяющего спрямить зависимость прочности от объемной доли частиц.

При малых степенях наполнения ($\varphi \ll 1$) разложение формулы (5) в ряд дает:

$$\sigma_p \approx \sigma_0(1 - 1.5\varphi^{2/3}) \quad (9)$$

Полученное выражение отличается от соотношения (2) лишь величиной коэффициента β .

Теоретические зависимости σ_p от φ , соответствующие формулам (2), (5) и (9), приведены на

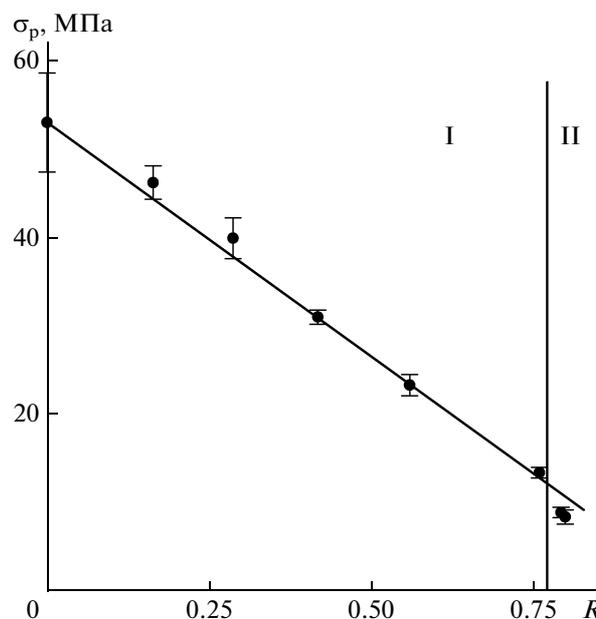


Рис. 8. Зависимость прочности при растяжении σ_p композита от теоретического параметра R (формула (5)). I – область пластического деформирования, II – область хрупкого поведения.

рис. 5. Кривые 1 и 3, отвечающие соотношениям (5) и (9), близки при малых степенях наполнения, однако при более высоких φ они расходятся, демонстрируя ограниченность области применения (9). Кривые 1 и 2, соответствующие формулам (5) и (2), близки в рассмотренном диапазоне φ . Это позволяет сделать вывод о приближенности вычислений по соотношению (2) к полученным по более точной формуле (5) в широком диапазоне степеней наполнения. Однако данные, относящиеся к композиту сверхвысокомолекулярный ПЭ–Al, в диапазоне вплоть до $\varphi = 0.57$ могут быть достоверно описаны только выражением (5). Анализ результатов вычисления σ_p , выполненных с помощью (5), в отличие от других упомянутых формул позволяет обнаружить наблюдаемый в эксперименте переход от пластичного к хрупкому разрушению композитов.

Полученные результаты позволяют объяснить хорошее согласие решеточной модели Смита–Нильсена (2) и экспериментальных данных. Причина этого состоит в том, что в случае пластичной матрицы вблизи частицы область концентрации напряжений ориентирована под углом ω от 0 до 45° – 60° к плоскости разрушения. В результате плоскость разрушения является неровной, и трещина имеет возможность “перескакивать” от поры к поре, даже если они расположены не в одной плоскости.

Коэффициент β в формуле (2) иногда называют “фактором формы” частиц. Это обусловлено тем, что в рамках решеточной модели он равен единице для частиц кубической формы и 1.21 для сферических частиц. В рамках модели нерегулярно распределенных частиц коэффициент является всего лишь подгоночным параметром, наилучшим образом соответствующим эксперименту при $\varphi = 0$ – 0.2 . При более высоких степенях наполнения композиты обычно становятся хрупкими, и ограниченность формулы (2) остается не очевидной. Иными словами, данный коэффициент именуют “фактором формы” частиц ошибочно.

Резюмируя полученные результаты, следует отметить способность композиционных материалов сверхвысокомолекулярный ПЭ–Al, синтезированных методом полимеризационного наполнения, к значительным пластическим деформациям вплоть до объемной доли наполнителя $\varphi = 0.57$. Настоящая работа, таким образом, доказывает практическую возможность сохранения пластичности композита вплоть до очень высоких степеней наполнения даже при использова-

нии жестких неорганических частиц. Кроме того, она обосновывает гипотезу о том, что композиционный материал, состоящий из жестких частиц и полимера, не образующего шейки при растяжении, способен сохранять пластичность до очень высоких степеней наполнения. В этом состоит принципиальное отличие наполненных систем указанного типа от композитов на основе полимеров, деформирующихся с образованием шейки.

Авторы благодарят В.Г. Крашенинникова за участие в исследовании образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nielsen L.E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1966. V. 10. P. 97.
2. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Пер. с англ. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1978.
3. *Nicolaï L., Mashelkar R.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1976. V. 20. P. 561.
4. *Баженов С.Л., Серенко О.А., Дубникова И.Л., Берлин Ал.Ал.* // Докл. РАН. 2003. Т. 393. № 3. С. 336.
5. *Тополкараев В.А., Товмасян Ю.М., Дубникова И.Л., Петросян А.И., Мешкова И.Н., Берлин Ал.Ал., Гомза Ю.П., Шилов В.В.* // Механика композит. материалов. 1987. № 4. С. 616.
6. *Точин В.А., Шупак Е.Н., Туманов В.В., Кулачинская О.Б., Гай М.И.* // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 635.
7. *Vazhenov S., Li J.X., Hiltner A., Baer E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 52. № 1. P. 243.
8. *Гринева В.Г., Кудинова О.И., Новокшинова Л.А., Чмутин И.А., Шевченко В.Г.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 6. С. 1037.
9. *Новокшинова Л.А., Мешкова И.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 629.
10. *Novokshonova L.A., Meshkova I.N., Ushakova T.M., Grinev V.G., Ladigina T.A., Gultseva N.M., Kudinova O.I., De Boer S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. P. 577.
11. *Гринева В.Г., Кудинова О.И., Новокшинова Л.А., Шеголихин А.Н.* // Физика и техника высоких давлений. 2003. Т. 13. № 3. С. 117.
12. *McGeary R.K.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. V. 44. № 10. P. 513.
13. *Вавакин А.С., Салганик Р.Л.* // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. 1975. № 3. С. 65.
14. *Westergaard H.M.* // *Trans. ASME, J. Appl. Mech.* 1939. V. 61. P. 49.
15. *Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И.* // Интегралы и ряды. М.: Физматлит, 2003. Т. 1. С. 630.

УДК 541.64:537.3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ ДИСПЕРСИОННОМ ТРАНСПОРТЕ¹

© 2010 г. А. П. Тютнев*, Р. Ш. Ихсанов**, В. С. Саенко*, Е. Д. Пожидаев*

*Московский государственный институт электроники и математики
109028 Москва, Трехсвятительский пер., 3

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт приборов”
140080 Лыткарино Московской обл., промзона Тураево, стр. 8

Поступила в редакцию 24.06.2009 г.

Принята в печать 04.09.2009 г.

На основе численного решения уравнений модели многократного захвата с экспоненциальным распределением ловушек по энергии проанализирована температурная зависимость подвижности носителей заряда, определяемой по результатам времяпролетного эксперимента как для приповерхностного (классический случай), так и для однородного облучения образца полимера в режиме малого сигнала.

ВВЕДЕНИЕ

Модель многократного захвата [1–3], практически вытесненная с начала 80-х годов моделью гауссова беспорядка Бэслера [4, 5], а затем и моделью дипольного стекла [6, 7], в последнее время опять начинает применяться для интерпретации экспериментальных данных по подвижности носителей заряда в молекулярно допированных полимерах [8]. Так, использование этой модели позволило разобраться с вопросом о природе плато на времяпролетных кривых. Было показано, что существование плато не обязательно связано с установлением квазиравновесия, т.е. выходом подвижности (но не коэффициента полевой диффузии) на постоянное значение [9, 10].

Одним из сильных аргументов сторонников моделей гауссова беспорядка или дипольного стекла является тот факт, что температурная зависимость подвижности хорошо описывается неаррениусовской зависимостью (обозначения стандартные) [4, 5]

$$\mu \propto \exp\left(-\frac{4}{9} \frac{\sigma^2}{k^2 T^2}\right). \quad (1)$$

При этом параметр σ , имеющий смысл среднеквадратического отклонения энергии прыжковых центров от среднего значения, в молекулярно допированных полимерах оказывается величиной порядка 0.08–0.12 эВ [5, 11].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00323).

E-mail: aptyutnev@yandex.ru (Тютнев Андрей Павлович).

Представляло интерес исследовать предсказания модели многократного захвата для температурной зависимости подвижности носителей заряда. При этом удалось устранить основное ограничение для выполнения такой работы, связанное с необходимостью проведения расчетов при высокой температуре, когда дисперсионный параметр α приближается, а, возможно, и превышает единицу. Настоящая работа посвящена детальному теоретическому рассмотрению данного вопроса.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Система уравнений модели многократного захвата в случае малого сигнала может быть записана следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} = k_c N_0 (M - \rho) - v\rho \\ N = N_0 + \int_0^{+\infty} \rho dE \\ \frac{\partial N}{\partial t} + \mu_0 F_0 \frac{\partial N_0}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Здесь x — пространственная координата, отсчитываемая по направлению вглубь образца ($x \geq 0$); t — время; $N(x, t)$ — полная концентрация основных носителей заряда (в дальнейшем электронов); $N_0(x, t)$ — концентрация электронов в проводящем состоянии с микроскопической подвижностью μ_0 (т.е. фактически в зоне переноса); $\rho(x, E, t)$ — энергетическое распределение плотности захваченных электронов ($E > 0$ и отсчитываемая по направлению вглубь образца).

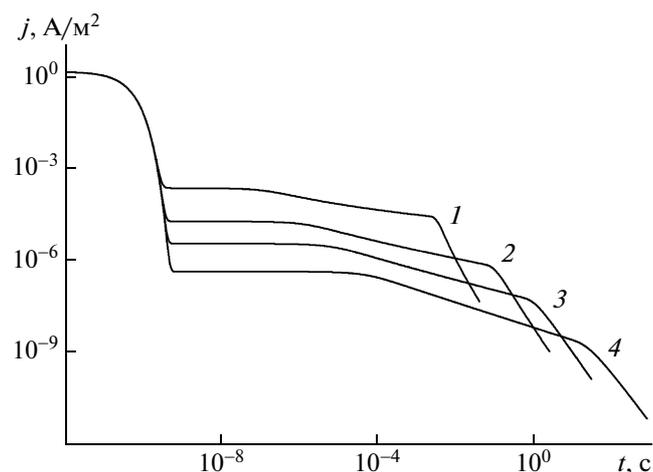


Рис. 1. Кривые переходного тока при 350 (1), 290 (2), 260 (3), 230 К (4).

вается вниз от дна зоны переноса); k_c – константа скорости захвата на ловушки; $M = \frac{M_0}{E_1} \exp\left(-\frac{E}{E_1}\right)$ – плотность распределения ловушек по энергии ($\int_0^{+\infty} M(E) dE = M_0$, где M_0 – полная концентрация ловушек), а E_1 – параметр энергетического распределения; $v(E) = v_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ – частота термического освобождения носителей заряда из ловушек, где v_0 – частотный фактор, T – температура, k – постоянная Больцмана; F_0 – однородное и постоянное электрическое поле. Укажем также, что время жизни квазисвободных электронов в зоне переноса до их захвата на ловушки $\tau_0 = (k_c M_0)^{-1}$, а дисперсионный параметр $\alpha = kT/E_1$.

Видно, что первые два уравнения в системе (2) относятся к плоскости, лежащей на глубине x от облучаемого электрода, и описывают динамику взаимодействия электронов с ловушками, а последнее записано в пренебрежении диффузионной компонентой тока.

Значения α , v_0 и μ_i при разной температуре

T , К	α	$v_0 \times 10^{-6}$, с $^{-1}$	$\mu_i \times 10^{11}$, м 2 /В с
230	0.59	0.026	0.29
260	0.67	0.20	2.4
290	0.75	1.0	12.9
350	0.91	11.0	157.0

В постановке времяпролетного эксперимента плотность переходного тока рассчитывается по формуле

$$j(t) = (e\mu_0 F_0/L) \int_0^L N_0(x,t) dx \quad (3)$$

(e – элементарный электрический заряд, а L – толщина полимера).

В теоретическом анализе наиболее часто используют начальные условия двух типов:

$$N(x,0) = N_0(x,0) = \sigma_0 \delta(x) \quad (4)$$

$$N(x,0) = N_0(x,0) = \sigma_0/L, \quad (5)$$

где σ_0 – полная поверхностная плотность генерированных электронов, м $^{-2}$. Условие (4) соответствует приэлектродной генерации носителей заряда, а (5) – однородной.

Программа численного решения системы (2) во многом подобна ранее разработанным пакетам для анализа радиационной электропроводности [12, 13]. Рассматриваемая проблема ставится как задача Коши для системы интегро-дифференциальных уравнений, описывающих движение пакета носителей заряда в присутствии ловушек.

Численные расчеты выполняли для экспоненциального распределения при следующих значениях параметров: время жизни электронов в проводящем состоянии $\tau_0 = 3 \times 10^{-11}$ с, частотный фактор $v_0 = 10^6$ с $^{-1}$ при $T = 290$ К (энергия активации частотного фактора равна 0.35 эВ), подвижность электронов в проводящем состоянии $\mu_0 = 10^{-5}$ м 2 /В с, полная концентрация ловушек $M_0 = 10^{25}$ м $^{-3}$. Кроме того, $L = 20$ мкм, $\sigma_0 = 10^{12}$ м $^{-2}$, напряженность поля 2×10^7 В/м и дисперсионный параметр $\alpha = 0.75$ при $T = 290$ К. Расчеты проведены для температур 350, 290, 260 и 230 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

При проведении расчетов параметры модели μ_0 и τ_0 , как и поверхностная плотность генерированных электронов σ_0 , сохранялись постоянными.

Сначала рассмотрим случай приповерхностной генерации. Как видно на рис. 1, ход кривых в области сверхкоротких времен ($t \leq 1$ нс) практически один и тот же. При несколько больших временах (вплоть до приблизительно $0.1v_0^{-1}$), т.е. на участке плато начальной подвижности, наблюдается заметный рост плотности тока с температурой. Для удобства анализа в таблице приведены значения дисперсионного параметра и частотного фактора при расчетных температурах. Согласно теории, начальная подвижность электронов $\mu_i = \frac{\alpha}{1+\alpha} \mu_0 \tau_0 v_0$ пропорциональна частотному

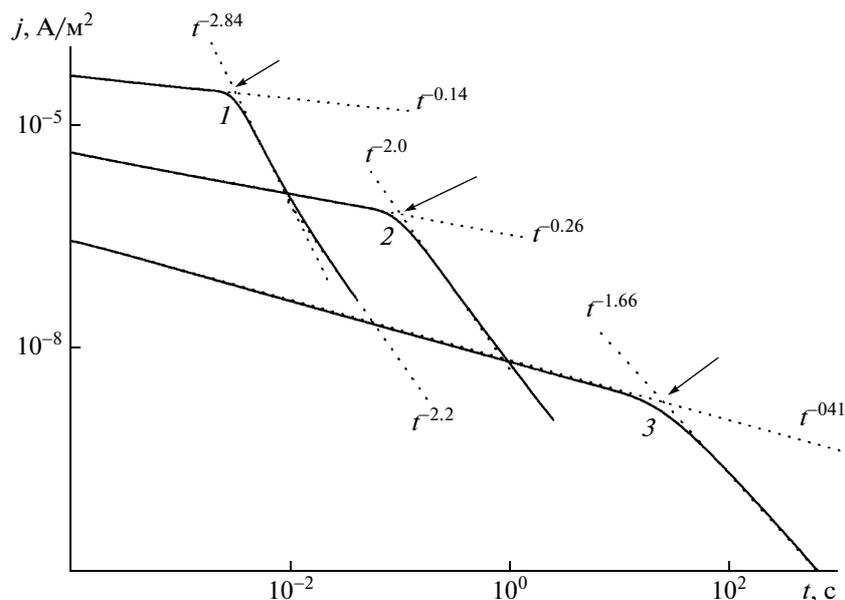


Рис. 2. Кривые переходного тока при 350 (1), 290 (2), 230 К (3) в области времен пролета. Стрелками указаны времена пролета, равные 3.1 мс (1), 0.1 (2) и 29 с (3). Процедура определения времен пролета иллюстрируется пунктирными прямыми, наклон которых указан при этих прямых.

фактору, поэтому следовало ожидать такой же пропорциональности и для плотности тока на обсуждаемом участке плато, что действительно имеет место.

В дальнейшем ($t \geq 10 v_0^{-1}$) на кривых переходного тока начинается формирование предпролетной ветви, асимптотический вид которой описывается выражением $j \propto t^{-1+\alpha}$. По всей видимости, для анализируемых условий эксперимента этот вывод теории реализуется для всех температур, кроме 350 К, для которой наблюдаемый закон спада тока $j \propto t^{-0.14}$ (рис. 2) заметно отличается от асимптотического $j \propto t^{-0.105}$.

Еще более запутанная ситуация наблюдается для послепролетной ветви времяпролетной кривой (рис. 2). В данном случае в области времен пролета спад тока заметно ускоряется, достигая в точке перегиба (речь, естественно, идет о представлении кривых в логарифмических координатах $\lg j - \lg t$) максимальной скорости спада ($t^{-2.84}$ при 350 К или $t^{-2.0}$ при 290 К). В дальнейшем спад начинает замедляться и приближается к асимптотическому закону $j \propto t^{-1-\alpha}$. Для двух более низких температур в пределах погрешности обработки численных результатов использованными графопостроительными программами можно пренебречь наличием точки перегиба и воспользоваться хорошо апробированным способом определения времени пролета по пересечению теоретических асимптотик.

При обработке расчетных времяпролетных кривых для двух повышенных температур использовали единственно доступную процедуру определения времени пролета по пересечению предельной асимптотики предпролетной ветви и касательной, проходящей через точку перегиба послепролетной ветви кривой. Найденные таким образом времена пролета приведены в таблице. Согласно рис. 3, эффективная энергия активации времен пролета составляет 0.53 эВ. Это же значе-

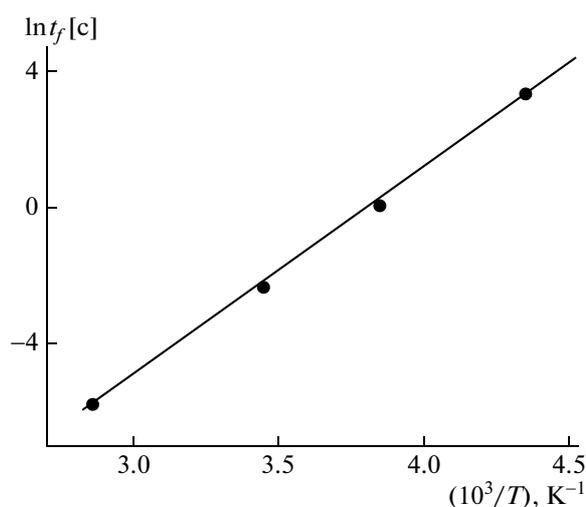


Рис. 3. Температурная зависимость времени пролета в аррениуссовских координатах. Спрямяющая прямая соответствует энергии активации 0.53 эВ.

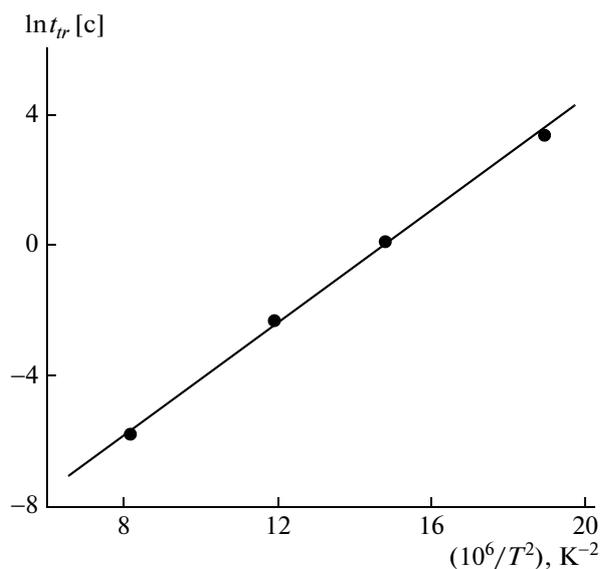


Рис. 4. Температурная зависимость времени пролета в координатах $\ln t_{tr} - T^{-2}$. Спрямляющая прямая соответствует параметру беспорядка $\sigma = 0.12$ эВ.

ние относится и к энергии активации подвижности.

Известно, что другим широко распространенным подходом к обработке температурной зависимости времен пролета t_{tr} является ее представление в координатах $\ln t_{tr} - 1/T^2$, позволяющее определить параметр энергетического беспоряд-

ка σ (он же параметр гауссового распределения ловушек по энергии в модели многократного захвата), фигурирующий в теоретической зависимости подвижности (обратного времени пролета $\mu \propto t_{tr}^{-1}$) от температуры, согласно выражению (1). Соответствующие данные представлены на рис. 4. Их обработка приводит к значению $\sigma = 0.12$ эВ.

Для практики эксперимента большое значение имеет также вариант времяпролетной методики с однородным облучением. На рис. 5 представлены результаты расчетов для двух крайних температур (для удобства рассмотрения применена процедура нормирования кривых). Для сравнения там же приведены соответствующие кривые переходного тока для случая приповерхностной генерации. Анализ данных показывает, что в случае объемного возбуждения излом кривых в области времени пролета становится существенно менее резким, а само время пролета несколько сокращается. Послепролетный ход кривых практически подобен, чего нельзя сказать для предпролетной ветви кривых. В области времен $0.03t_{tr} - 0.3t_{tr}$ их отличие особенно заметно, и только на самом начальном участке ($t \leq 0.01t_{tr}$) оно практически исчезает. Определение времени пролета и дисперсионного параметра возможно только путем подгонки численных расчетов под экспериментальные данные.

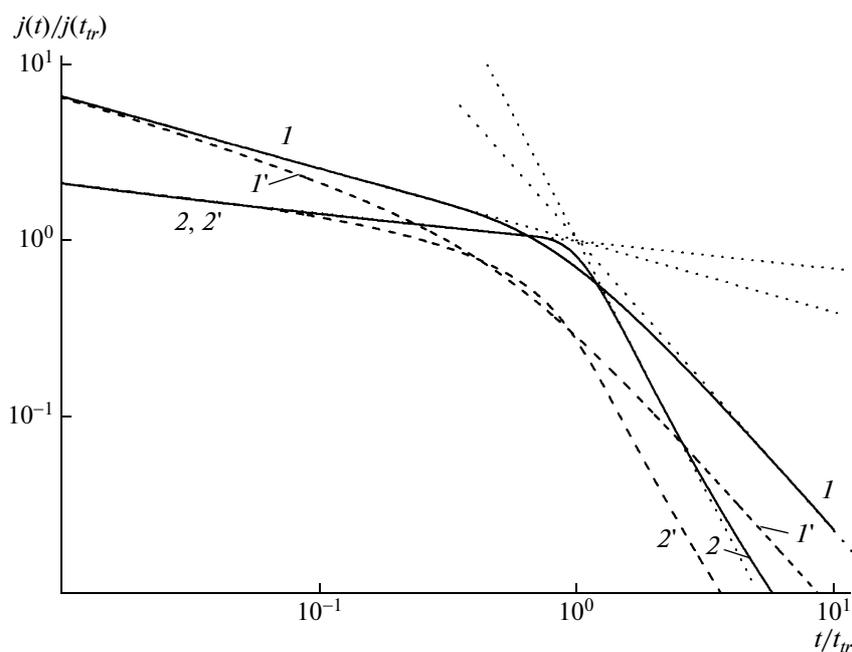


Рис. 5. Сравнение нормированных кривых переходного тока в области времен пролета в случае приповерхностной (1, 2) и объемной (1', 2') генерации носителей заряда для температур 290 (1, 1') и 350 (2, 2').

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проблема температурной зависимости подвижности носителей заряда в рамках модели многократного захвата уже рассматривалась в литературе, однако только применительно к режиму сильно неравновесного транспорта (дисперсионный параметр α много меньше единицы) [14, 15]. Было показано, что эффективная энергия активации дрейфовой подвижности E_a оказывается зависящей от электрического поля и толщины образца

$$E_a = E_0 \ln \left(\frac{L}{\sqrt{2\mu_0\tau_0} F_0} \right)$$

Из приведенной формулы следует, что энергия активации может значительно превышать характерную глубину распределения ловушек. В нашем случае получим, что в соответствии с приведенной формулой превышение составляет ~ 7.8 раз. Для $E_0 = 0.033$ эВ энергия активации подвижности составила бы $E_a \approx 0.26$ эВ. Полученное значение почти в 2 раза меньше действительного (0.53 эВ). Это неудивительно, поскольку в цитированных выше работах частотный фактор принимался равным 10^{12} с^{-1} и не зависящим от температуры. В настоящей работе он существенно ниже (10^6 с^{-1} при 290 К при значении предэкспонента $1.2 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$), но энергия активации равна 0.35 эВ. Кроме того, нами анализируется случай слабо неравновесного транспорта ($\alpha = 0.75$ при комнатной температуре, что уже близко к единице).

Тот факт, что экспериментальные данные по температурной зависимости подвижности хорошо спрямляются как в координатах $\ln t_{tr}-1/T$, так и координатах $\ln t_{tr}-1/T^2$ (особенно в ограниченном температурном интервале), хорошо известен [4]. Наш анализ показывает, что для этой аналогии существует определенное физическое обоснование, связанное с тем, что дисперсионный параметр α прямо пропорционален абсолютной температуре. Получающиеся значения энергии активации или параметра энергетического распределения прыжковых центров в модели гауссова беспорядка оказываются близкими к сообщаемым в литературе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ температурной зависимости подвижности носителей заряда в режиме слабо неравновесного дисперсионного транспорта ($\alpha = 0.75$

при комнатной температуре) должен базироваться на численном решении уравнений модели многократного захвата, поскольку аналитические формулы, полученные в приближении сильно неравновесного транспорта ($\alpha \ll 1.0$), теряют точность в области повышенных температур. В ограниченном температурном интервале (230–360 К) возможна обработка данных как в координатах Аррениуса, так и в координатах Бэсслера, при этом получающиеся значения энергии активации или параметра энергетического распределения прыжковых центров в модели гауссова беспорядка хорошо согласуются с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tiedje T., Rose A. // Solid State Commun. 1981. V. 37. P. 39.
2. Orenstein J., Kastner M.A. // Solid State Commun. 1981. V. 40. P. 85.
3. Arkhipov V.I., Rudenko A.I. // Phil. Mag. B. 1982. V. 45. № 2. P. 189.
4. Bässler H. // Phys. Status Solidi. B. 1993. V. 175. № 1. P. 15.
5. Borsenberger P.M., Weiss D.S. Organic Photoreceptors for Xerography. New York: Marcel Dekker, 1998.
6. Novikov S.V., Dunlap D.H., Kenkre V.M., Parris P.E., Vannikov A.V. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 20. P. 4472.
7. Novikov S.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. P. 2584.
8. Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожиддаев Е.Д., Костюков Н.С. Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений. М.: Наука, 2005.
9. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Ikhsanov R.Sh. // J. Phys., Condens. Matter. 2008. V. 20. 215219.
10. Tyutnev A.P., Saenko V.S., Pozhidaev E.D., Kolesnikov V.A. // J. Phys., Condens. Matter. 2009. V. 21. 115107.
11. Ванныков А.В., Гришина А.Д., Новиков С.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 2. С. 107.
12. Тютнев А.П., Ихсанов Р.Ш., Саенко В.С., Пожиддаев Е.Д. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 11. С. 2015.
13. Ихсанов Р.Ш., Тютнев А.П., Саенко В.С., Пожиддаев Е.Д. // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 4. С. 79.
14. Arkhipov V.I., Iovu M.S., Rudenko A.I., Shutov S.D. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 54. № 1. P. 67.
15. Архипов В.И., Руденко А.И., Андриеш А.М., Иову М.С., Шутлов С.Д. Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах. Киншинев: Штиинца, 1983.

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2010, том 52, № 5, с. 846–853

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542(943+952)

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

© 2010 г. С. Ж. Озкан, Г. Н. Бондаренко, Г. П. Карпачева

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

Поступила в редакцию 07.07.2009 г.

Принята в печать 25.09.2009 г.

Методом химической окислительной полимеризации впервые получены полимеры дифениламин-2-карбоновой кислоты. Изучено влияние концентрации реагентов, их соотношения, температуры и времени реакции на выход и химическую структуру полидифениламин-2-карбоновой кислоты, которая подтверждена методами ИК- и УФ-спектроскопии. Установлено, что рост полимерной цепи осуществляется путем С–С-присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту. Показано, что в ходе термического окисления полидифениламин-2-карбоновой кислоты происходит сначала удаление групп СООН, а затем допанта, и при дальнейшем повышении температуры полимер ведет себя подобно полидифениламину. Основные процессы термоокислительной деградации полидифениламин-2-карбоновой кислоты начинаются при 570°C, что на 120°C выше, чем в случае полидифениламина.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] исследована окислительная полимеризация дифениламина и установлено, что процесс роста цепи полидифениламина протекает по типу С–С-присоединения, а не N–С, как в случае анилина. В результате образуется полимер дифениламина, в структуре которого фрагменты из двух сочлененных в *para*-положении фенильных колец чередуются с аминогруппами.

Наличие в структуре полидифениламина двух сочлененных фенильных колец обуславливает высокую термическую стабильность полимера [3]. Однако серьезной проблемой полидифениламина является ограниченная растворимость в органических растворителях, что сужает область его практического использования.

Известно, что введение карбоксильных групп в ароматическое кольцо полианилина делает его растворимым в водных растворах щелочей. В работах [4–6] была изучена гомополимеризация антралиловой кислоты. Реакцию проводили как в присутствии серной кислоты, так и без нее под действием персульфатов аммония или натрия. Выход темно-коричневого продукта полимериза-

ции не превышал 6–8%, а его электропроводность 10^{-8} См/см. Полученный продукт растворяется в водных растворах NH_4OH и NaOH .

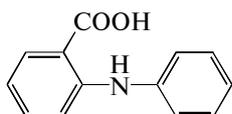
Сополимеризация антралиловой кислоты с анилином приводит к увеличению выхода сополимера до 40–50%. Содержание звеньев с карбоксильной группой достигает 60%. Однако ММ сополимера уменьшается с ростом количества антралиловой кислоты в реакционной смеси от $M_w = 1.3 \times 10^5$ до 8.4×10^4 . При повышении содержания звеньев антралиловой кислоты в сополимере растворимость улучшается. При этом значительно понижается электропроводность с 4.5×10^{-5} до 1×10^{-8} См/см для эквимольного отношения и при 0.75-кратном избытке звеньев антралиловой кислоты соответственно [4, 5]. Сополимер является электроактивным в отличие от полиантралиловой кислоты, растворяется в водных растворах щелочей, которые можно использовать для приготовления пленок [5].

Антралиловая кислота сополимеризуется и с дифениламином. Окислительную сополимеризацию антралиловой кислоты с дифениламином проводили как электрохимически [7, 8], так и химически [7]. Данные ЭСХА и ИК-Фурье анализа

E-mail: ozkan@ips.ac.ru (Озкан Света Жираслановна).

показывают, что содержание звеньев антраиловой кислоты в сополимере увеличивается с повышением ее концентрации в исходном реакционном растворе, что сопровождается одновременным уменьшением длины эффективного сопряжения в сополимере [5] и понижением уровня допирования [7, 8].

Введение в структуру полидифениламина карбоксильных групп должно увеличить его растворимость по сравнению с полидифениламином. В настоящей работе представлены результаты исследования окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты



и термического поведения образующихся полимеров. Сведения о полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты в настоящее время в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифениламин-2-карбоновую кислоту (ч.д.а.), серную кислоту (х.ч.), аммиак водный (х.ч.), а также метиловый спирт (“JT Baker”) использовали без дополнительной очистки. Персульфат аммония (ч.д.а.) очищали перекристаллизацией, согласно методике [9]. Водные растворы реагентов готовили с использованием дистиллированной воды.

Полимеризацию дифениламин-2-карбоновой кислоты в растворе в серной кислоте проводили следующим образом. К раствору мономера в серной кислоте требуемой концентрации при 0°C и перемешивании по каплям добавляли раствор персульфата аммония в том же растворителе (1/4 общего объема). Полимеризацию осуществляли при 0°C и постоянном интенсивном перемешивании. По завершении процесса смесь осаждали в десятикратный избыток ледяной воды. Полученный продукт отфильтровывали и многократно промывали избытком дистиллированной воды сначала для удаления остатков реагентов, а затем до нейтральной реакции фильтрата. Экстракцию от низкомолекулярных олигомеров осуществляли метанолом, после чего сушили под вакуумом до постоянной массы.

Найдено, %: С 61.9; N 5.6; O 22.8; H 6.0; S 3.7.
Для C₁₃H₁₁O₂N
вычислено, %: С 73.2; N 6.6; O 15.0; H 5.2; S нет.

ММ полимеров дифениламин-2-карбоновой кислоты определяли методом седиментационно-го равновесия [10] на аналитической ультрацен-

трифуге MOM 3180 в двухсекторной ячейке. В качестве растворителя использовали ДМФА.

ИК-спектры образцов полидифениламин-2-карбоновой кислоты снимали в области 4000–400 см⁻¹ на спектрофотометре “Specord M-82” и обрабатывали по программе Soft-Spectra. Образцы готовили в виде таблеток с KBr.

УФ-спектры поглощения образцов полидифениламин-2-карбоновой кислоты в ДМФА записывали на спектрофотометре UV-1700 фирмы “Shimadzu” в области 190–1100 нм.

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C полидифениламин-2-карбоновой кислоты регистрировали на спектрометре “Varian VXR-500” в растворах дейтерированного ДМСО.

Анализ образцов полидифениламин-2-карбоновой кислоты методом ЭСХА выполняли в двухкамерном приборе XSAM-800 производства “Kratos Analytical Ltd”. В качестве возбуждающего излучения использовали характеристическую линию MgK_α (hν = 1253.6 эВ).

Термический анализ полимеров дифениламин-2-карбоновой кислоты и дифениламина в допированной форме осуществляли на приборе TGA Netzsch TG 209 F1 в динамическом режиме нагревания в интервале 30–1000°C на воздухе и в токе азота. Предварительно проводили термостабилизацию образца при 30°C в течение 15 мин, а затем после нагревания полимера до 1000°C – в течение 30 мин. Навеска полимеров – 100 мг, скорость нагревания 10 град/мин, ток азота 50 мл/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Анализ образцов проводили в тигле Al₂O₃.

Калориметрические исследования полимеров выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре фирмы “Mettler” марки TA-4000 с нагревательной ячейкой DSC-30 в интервале от комнатной температуры до 350°C при скорости изменения температуры 10 град/мин в атмосфере азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез полидифениламин-2-карбоновой кислоты

Дифениламин-2-карбоновая кислота, так же как и дифениламин [1, 11], не растворяется в водных растворах кислот. По аналогии с полимеризацией дифениламина [1] полимеризацию дифениламин-2-карбоновой кислоты удалось осуществить в 5 М Н₂SO₄. Выход полимера ~98%. Полидифениламин-2-карбоновая кислота в допированной серной кислотой форме представляет собой темно-зеленый порошок, полностью растворимый в водных растворах NH₄OH и NaOH, N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, частично в ТГФ, диоксане, ацетоне, изопропанол.

Зависимость выхода полидифениламин-2-карбоновой кислоты, полученной в 5 М растворе H_2SO_4 , от концентраций мономера, окислителя ($(NH_4)_2S_2O_8$) и температуры ($[H_2SO_4] = 5$ моль/л, продолжительность реакции 3 ч)

[Дифениламин-2-карбоновая кислота], моль/л	Мольное отношение окислитель : мономер	$T, ^\circ C$	Выход, %
0.01	1.25	0	53
0.05	1.25	0	81
0.10	1.25	0	98
0.20	1.25	0	92
0.50	1.25	0	73
0.10	0.66	0	68
	1.00	0	70
	1.50	0	73
	5.00	0	67
	1.25	-10	68
	1.25	15	72
	1.25	40	72
	1.25	60	72
	1.25	0*	72
	1.25	0**	72
	1.25	0***	68

* Время реакции 1 ч, ** 6 ч и *** 24 ч.

Данные о влиянии концентраций мономера, окислителя, температуры и времени синтеза на выход полидифениламин-2-карбоновой кислоты представлены в таблице.

Зависимость выхода продуктов реакции от концентрации мономера имеет экстремальный характер с максимумом в области 0.1 моль/л. Это обусловлено, с одной стороны, уменьшением скорости окисления в области низких концентраций мономера, с другой – усилением побочных реакций и плохой растворимостью дифениламин-2-карбоновой кислоты при увеличении ее концентрации выше 0.5 моль/л. Подобная картина наблюдается при окислительной полимеризации анилина [12].

Зависимость выхода полидифениламин-2-карбоновой кислоты от концентрации окислителя также имеет экстремальный характер. Мольное отношение окислитель : мономер = 1.25, близкое к стехиометрическому, обеспечивает максимальный выход полимера (98%).

Влияние температуры синтеза на выход полидифениламин-2-карбоновой кислоты изучали в области $-10...+60^\circ C$. Показано, что для получения продуктов с наибольшим выходом полиме-

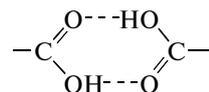
ризацию дифениламин-2-карбоновой кислоты необходимо проводить при $0^\circ C$. При понижении температуры реакционной среды до $-10^\circ C$ выход полимера падает, что связано со значительным понижением скорости реакции. С повышением температуры синтеза до $15^\circ C$ несколько понижается выход полимера. В области $15-60^\circ C$ температура не влияет на выход продуктов полимеризации. Известно, что при полимеризации анилина увеличение температуры синтеза выше $0^\circ C$ ведет к резкому понижению как выхода, так и ММ за счет роста доли растворимой низкомолекулярной фракции [13, 14].

Для достижения наилучшего результата полимеризацию дифениламин-2-карбоновой кислоты необходимо проводить в течение 3 ч. ММ продуктов достигает 1.1×10^4 , степень полимеризации более 50. С течением времени, как и при полимеризации анилина [15–17], уменьшаются выход и ММ продуктов реакции.

Полученные результаты показывают, что наличие в структуре полимера карбоксильных групп приводит не только к увеличению его растворимости по сравнению с полидифениламином, но и позволяет повысить ММ и выход полимера. При полимеризации дифениламина в 5 М растворе H_2SO_4 выход продуктов окисления составляет $\sim 40\%$, а ММ не превышает $(6-7) \times 10^3$ [1].

Химическая структура полидифениламин-2-карбоновой кислоты

В ИК-спектрах всех образцов полидифениламин-2-карбоновой кислоты в области $3600-2400\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая интенсивная полоса, представляющая собой суперпозицию нескольких полос разной интенсивности. Полоса при 3328 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей ν_{N-H} в фениленаминовых структурах. Полоса при 3017 см^{-1} в полимере относится к валентным колебаниям связей ν_{C-H} бензольного кольца [11, 18]. Значительное уширение полос и повышенное фоновое поглощение в области $3600-2400\text{ см}^{-1}$ связаны с ассоциацией групп $O-H$ [19]



В ИК-спектрах полидифениламин-2-карбоновой кислоты (рис. 1а) присутствуют интенсивные полосы при 1576 и 1509 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей ν_{C-C} в ароматических кольцах. Расщепление этих полос

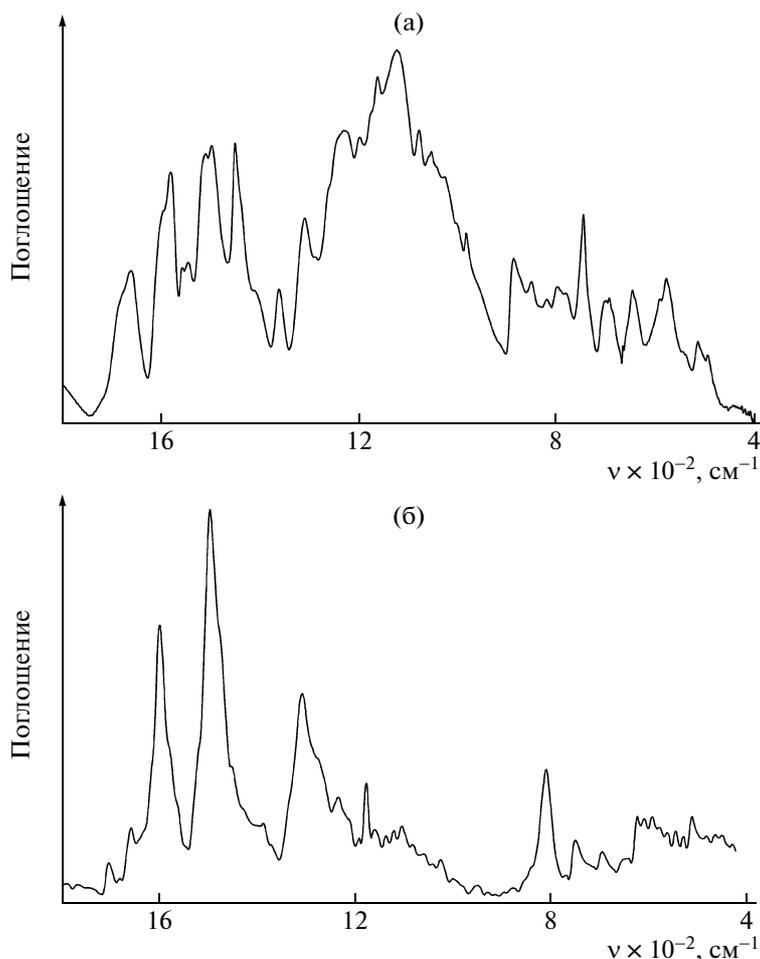


Рис. 1. ИК-спектры полидифениламин-2-карбоновой кислоты (а) и полидифениламина (б). Полимеры получены полимеризацией в растворе в серной кислоте. [Мономер] = 0.20, [окислитель] = 0.25, [H₂SO₄] = 5 моль/л, T = 0°C, время реакции 3 (а) и 4 ч (б).

указывает на различный тип замещения ароматических колец.

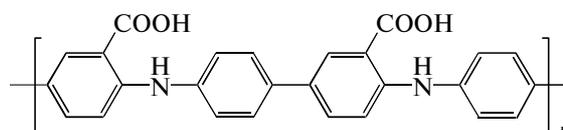
Полосы при 1656 и 1259 см⁻¹ отвечают колебаниям групп COOH. Как видно из рис. 1б, в ИК-спектре полидифениламина эти полосы отсутствуют. Слабая полоса около 1650 см⁻¹ в ИК-спектре полидифениламина относится к валентным колебаниям связей ν_{C=N} хиноидиминных структур. По данным ЭСХА, содержание хиноидиминных звеньев в структуре полимера не более 5% [1].

Полоса поглощения около 1306 см⁻¹ связана с валентными колебаниями связей ν_{C-N}.

Полосы в области 884 и 800 см⁻¹ обусловлены неплоскими деформационными колебаниями связей δ_{C-H} 1,2,4- и 1,4-замещенного бензольного кольца. Это свидетельствует о том, что, как и в случае полидифениламина [1], полимеризация дифениламин-2-карбоновой кислоты протекает по типу C-C-присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту.

Сравнение ИК-спектров полидифениламин-2-карбоновой кислоты со спектром мономера показывает, что во всех образцах сохраняются полосы монозамещенного фенильного кольца (δ_{C-H} = 745, 693 см⁻¹). Если в ИК-спектрах полидифениламин-2-карбоновой кислоты именно такой тип концевых групп является преобладающим, то в ИК-спектрах полидифениламина, синтезированного в таких же условиях, преобладают концевые группы, являющиеся продуктом окислительного гидролиза, NH₂ (3520, 3432 см⁻¹) и C=O (1700 см⁻¹) [1].

Анализ результатов спектральных исследований позволяет представить химическую структуру полидифениламин-2-карбоновой кислоты следующим образом:



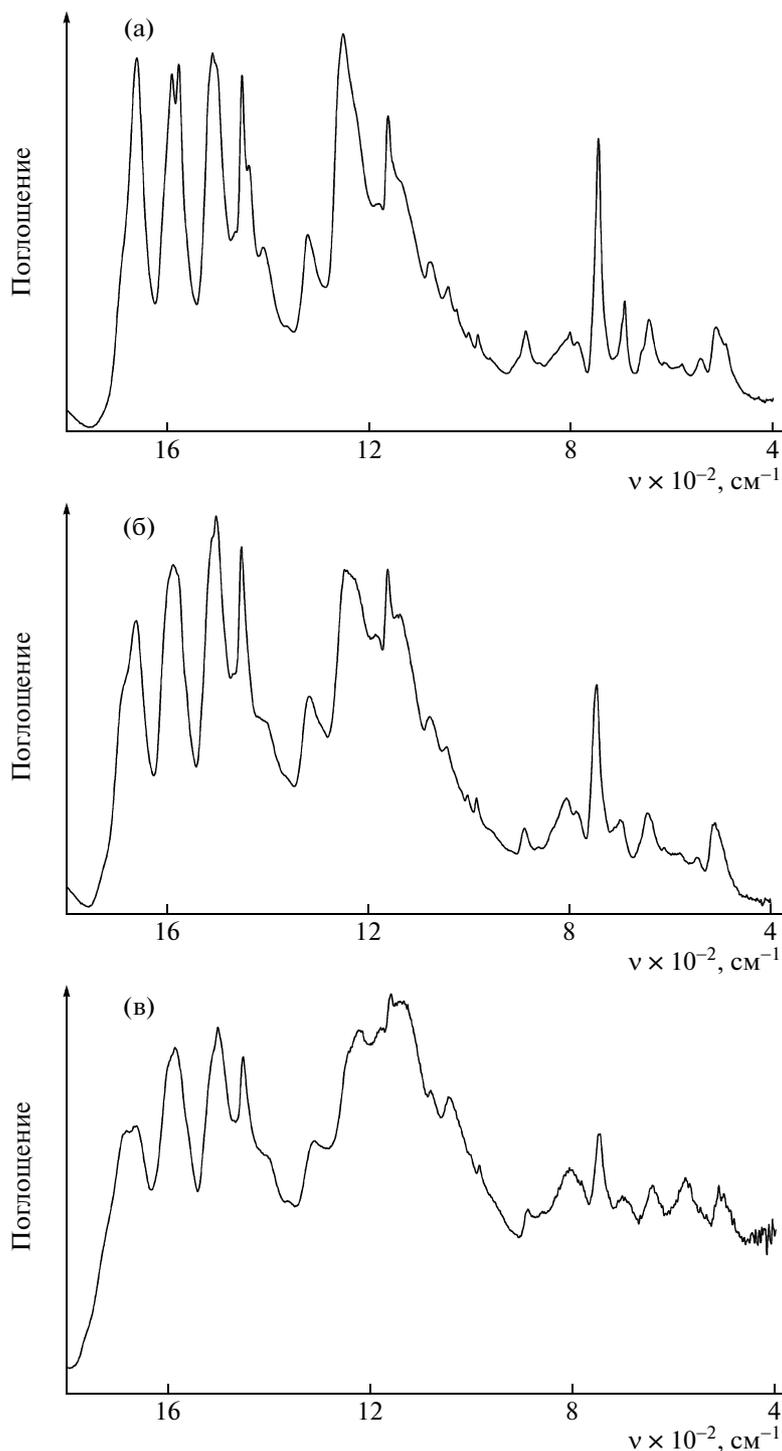


Рис. 2. ИК-спектры полидифениламин-2-карбоновой кислоты, полученной в присутствии 0.10 (а), 0.15 (б) и 0.50 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (в). [Мономер] = 0.10, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 5 моль/л, $T = 0^\circ\text{C}$, время реакции 3 ч.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что концентрация окислителя оказывает большое влияние на структуру полидифениламин-2-карбоновой кислоты (рис. 2). Полоса поглощения при 3328 см^{-1} , соответствующая валентным коле-

баниям связей $\nu_{\text{N-H}}$ в феноленаминовых структурах, заметно уменьшается по мере повышения количества окислителя и исчезает при отношении окислитель : мономер = 5.0. При этом в области $3600\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ наблюдается значительное

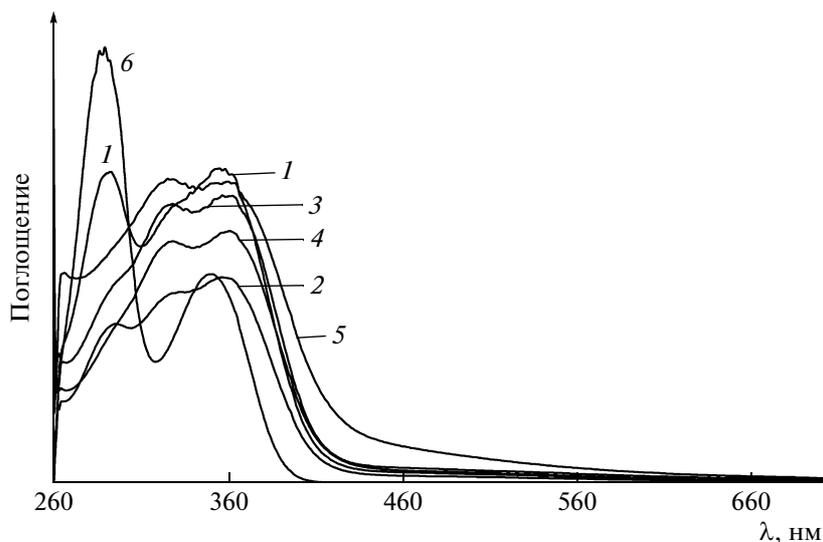


Рис. 3. Электронные спектры поглощения полидифениламин-2-карбоновой кислоты в ДМФА. Полимер получен в присутствии 0.066 (1), 0.10 (2), 0.125 (3), 0.15 (4) и 0.50 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (5); 6 – спектр мономера. [Мономер] = 0.10, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ = 5 моль/л, $T = 0^\circ\text{C}$, время реакции 3 ч.

уширение полос и повышенное фоновое поглощение.

При увеличении концентрации окислителя уменьшается интенсивность полос монозамещенных фенильных колец $\delta_{\text{C-H}} = 745, 693 \text{ см}^{-1}$, т.е. заметно уменьшается количество концевых групп полимера.

Данные УФ-спектроскопии подтверждают эти наблюдения (рис. 3). Интенсивная полоса поглощения $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ нм}$, отвечающая мономеру, полностью исчезает по мере повышения количества окислителя. При этом появляется новая полоса при $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ нм}$, характеризующая восстановленную аминную форму ($\pi-\pi^*$ -переход) полимера. Обращает на себя внимание отсутствие полосы поглощения в длинноволновой области при 620 нм, соответствующей окисленной хиноидной форме даже в случаях превышения стехиометрии мольного отношения окислитель : мономер. Отсутствие хиноидиминных звеньев в структуре полидифениламин-2-карбоновой кислоты также подтверждается данными ЭСХА и ЯМР ^{13}C . В спектре ЯМР ^{13}C полимера отсутствует сигнал, соответствующий атомам углерода групп $\text{C}=\text{N}$ с хим. сдвигом $\delta_{\text{C}} = 148 \text{ м.д.}$ [19, 20].

Сравнение относительных интенсивностей полос, характеризующих моно- ($\delta_{\text{C-H}} = 745, 693 \text{ см}^{-1}$) и 1,2,4- и 1,4-замещенные ($\delta_{\text{C-H}} = 884, 802 \text{ см}^{-1}$) ароматические кольца, показало, что при повышении концентрации мономера происходит рост количества 1,2,4- и 1,4-замещенных ароматических колец и уменьшение количества монозамещенных ароматических колец; это указывает на увеличение степени полимеризации.

Полимер, полученный при концентрации мономера 0.1–0.2 моль/л, имеет наибольшую степень полимеризации. Дальнейшее повышение концентрации мономера приводит к понижению степени полимеризации. Это подтверждают и данные УФ-спектроскопии (при 0.1–0.2 моль/л отсутствует полоса поглощения $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ нм}$, отвечающая мономеру).

Оптимальной температурой для получения полидифениламин-2-карбоновой кислоты с высокой степенью полимеризации является 0°C . В области $15-60^\circ\text{C}$ заметных изменений в структуре полимера не наблюдается. В полимере, полученном при -10°C , содержится наибольшее количество концевых монозамещенных фенильных групп, что также подтверждается данными УФ-спектроскопии.

Для получения продуктов с наибольшей степенью полимеризации синтез полидифениламин-2-карбоновой кислоты необходимо проводить в течение 3–6 ч. С течением времени в системе начинают идти процессы окислительного гидролиза с образованием низкомолекулярных фрагментов, что вызывает уменьшение степени полимеризации. При этом в электронном спектре поглощения полидифениламин-2-карбоновой кислоты появляется в виде плеча полоса поглощения $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ нм}$.

Термическая стабильность полидифениламин-2-карбоновой кислоты

На рис. 4 показана температурная зависимость уменьшения массы полидифениламин-2-карбоновой кислоты по сравнению с полидифенил-

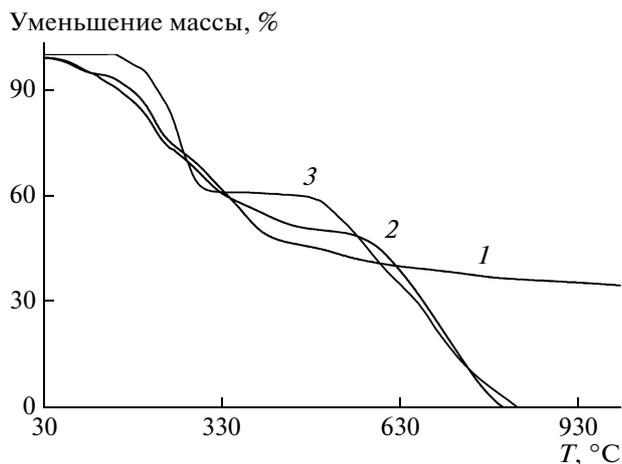


Рис. 4. Уменьшение массы полидифениламин-2-карбоновой кислоты при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 град/мин в токе азота (1) и на воздухе (2); 3 – полидифениламин в допированной форме при нагревании на воздухе.

амином при нагревании до 1000 °С в токе азота и на воздухе. Как видно, кривые потери массы имеют ступенчатый характер. Отличие заключается в величине степени потери массы. Потеря массы при 170 °С связана с удалением групп COOH [6]. Отсутствие потери массы при этой температуре в полидифениламин свидетельствует о том, что в данной области температур происходит удаление групп COOH .

Потеря массы при 210 °С связана с разложением низкомолекулярных олигомеров. Это подтверждается данными ДСК (рис. 5, кривая 1). На термограмме ДСК очищенной от низкомолекулярных олигомеров полидифениламин-2-карбоновой кислоты отсутствует эндотермический пик при 224 °С (кривая 2).

Потеря массы (~12%) в полидифениламин-2-карбоновой кислоте при температуре около 290 °С связана с удалением ионов допанта. В полидифениламин, полученном в 5 М H_2SO_4 (кривая 3), удаление допанта (~30%) происходит также при температурах выше 200 °С. Такое поведение характерно и для полианилина, допированного серной кислотой, в котором допант начинает испаряться при 220 °С [21–24].

Отсутствие эндотермических пиков при повторном нагревании на термограмме ДСК полидифениламин-2-карбоновой кислоты подтверждает факт удаления групп COOH и ионов допанта (рис. 5, кривая 3).

При дальнейшей термической обработке полидифениламин-2-карбоновая кислота ведет себя подобно полидифениламину. Основные процессы термоокислительной деструкции полидифениламин-2-карбоновой кислоты происходят при 570 °С. Это на 120 °С выше, чем для полиди-

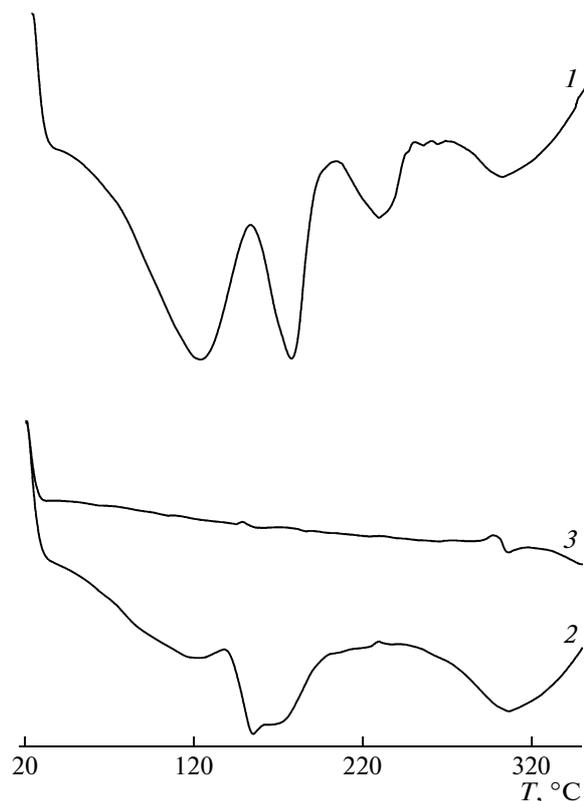


Рис. 5. ДСК-термограмма полидифениламин-2-карбоновой кислоты при нагревании в токе азота до 350 °С со скоростью 10 град/мин. 1 – нефракционированный полимер, 2, 3 – полимер, очищенный от низкомолекулярных олигомеров (2 – первое нагревание, 3 – второе).

фениламина, у которого интенсивное разложение начинается при 450 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые осуществлена окислительная полимеризация дифениламин-2-карбоновой кислоты и получена новая поликислота, в структуре которой фрагменты из двух сочлененных в *para*-положении ароматических колец чередуются с аминогруппами. Методом ИК-спектроскопии установлено, что рост полимерной цепи осуществляется путем $\text{C}-\text{C}$ -присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту.

Присутствие в структуре полидифениламин-2-карбоновой кислоты активных карбоксильных групп увеличивает ее растворимость по сравнению с полидифениламин.

Наличие в структуре полидифениламин-2-карбоновой кислоты двух сочлененных фенильных колец обуславливает высокую термическую стабильность полимера: по своим термическим характеристикам полидифениламин-2-карбоновая кислота превосходит полидифениламин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
2. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 134.
3. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Орлов А.В., Дзюбина М.А. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 365.
4. Chan H.S.O., Ng S.C., Sim W.S., Tan K.L., Tan B.T.G. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 22. P. 6029.
5. Nguen M.T., Diaz A.F. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 9. P. 3411.
6. Ogura K., Shiigi H., Nakayama M., Ogawa A. // *J. Polymer Sci., Polym. Chem.* 1999. V. 37. № 23. P. 4458.
7. Wu M.S., Wen T.C., Gopalan A. // *Mater. Chem. Phys.* 2002. V. 74. № 1. P. 58.
8. Wu M.S., Wen T.C., Gopalan A. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 5. P. D65.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
10. Lutje. H. // *Macromol. Chem.* 1964. V. 72. S. 210.
11. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. Уч. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1999.
12. Armes S.P., Miller J.F. // *Synth. Met.* 1988. V. 22. № 4. P. 385.
13. Adams P.N., Monkman A.P. // *Synth. Met.* 1997. V. 87. № 2. P. 165.
14. Stejskal J., Riede A., Hlavatá D., Prokeš J., Helmstedt M., Holler P. // *Synth. Met.* 1998. V. 96. № 1. P. 55.
15. Armes S.P., Miller J.F. // *Synth. Met.* 1988. V. 22. № 4. P. 385.
16. Cao Y., Andreatta A., Heeger A.J., Smith P. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 12. P. 2305.
17. Орлов А.В., Киселева С.Г., Юрченко О.Ю., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2089.
18. Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Учебник для вузов. Основной курс. М.: ДРОФА, 2002. Кн. 1.
19. Казичина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.
20. Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Орлов А.В., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 5. С. 855.
21. Wen T.-Ch., Chen J.-B., Gopalan A. // *Mater. Lett.* 2002. V. 57. № 2. P. 280.
22. Amano K., Ishikawa H., Kobayashi A., Satoh M., Hasegawa E. // *Synth. Met.* 1994. V. 62. № 3. P. 229.
23. Wang X.-H., Geng Y.-H., Wang L.-X., Jing X.-B., Wang F.-S. // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 265.
24. Chandrakanthi N., Careem M.A. // *Polym. Bull.* 2000. V. 44. № 1. P. 101.

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАНОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРНЫХ БИСФЕНОЛОВ

© 2010 г. В. М. Копылов*, В. Л. Иванова*, И. М. Райгородский**, В. А. Ковязин*, В. В. Киреев***, М. В. Женева*, А. М. Савицкий*, И. Б. Сокольская*

* Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

** Общество с ограниченной ответственностью “Пента-91”
109044 Москва, ул. 1-я Дубровская, д. 1, корп. 1

*** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 29.04.2009 г.

Принята в печать 08.10.2009 г.

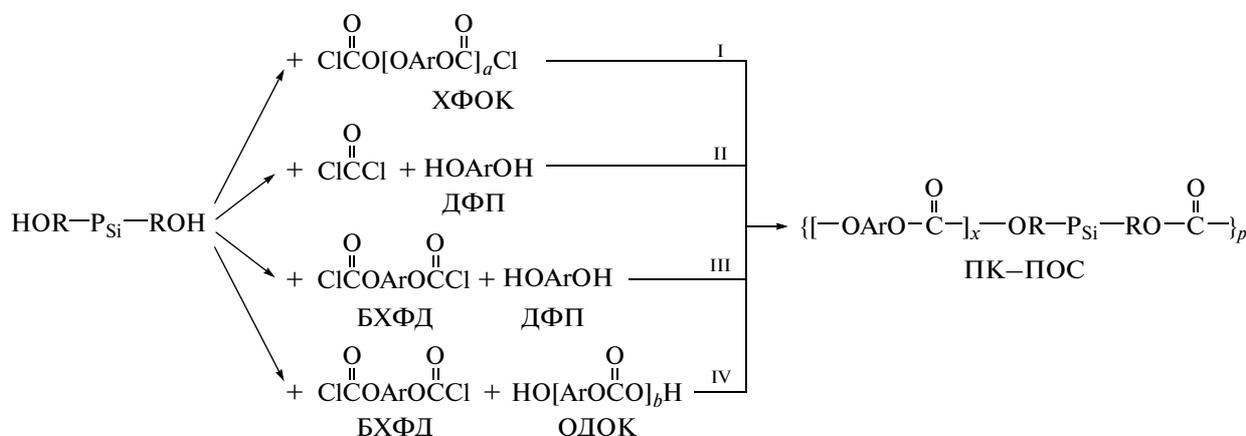
Новые линейные поликарбонат-полисилоксаны получены гетерофазной поликонденсацией α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигоорганосилоксанов (P_{Si} -бисфенолы) с α,ω -бис-(хлорформиато)олигокарбонатами (метод I), фосгенированием смесей P_{Si} -бисфенолов с дифенилпропаном (метод II), взаимодействием этих же бисфенолов с бис-(4-хлорформиатофенил)пропаном (метод III), а также поликонденсацией последнего со смесью P_{Si} -бисфенолов и α,ω -дигидроксиолигокарбонатов (метод IV). Наибольшие значения ММ (до 130×10^3 при степени полиблочности 11–14 пар блоков) имеют поликарбонат-полисилоксаны, синтезированные методами II и III; эти же сополимеры обладают и максимальными деформационно-прочностными характеристиками (σ_p до 48 МПа, ϵ_p до 300%).

Поликарбонат-полисилоксановые блок-сополимеры (ПК–ПОС) представляют все возрастающий интерес в связи с возможностью в широких пределах регулировать их физические и физико-химические свойства природой, числом, длиной и полидисперсностью блоков, образующих макромолекулы указанных сополимеров [1].

Блок-сополимеры ПК–ПОС с устойчивой к гидролизу связью Si–C между блоками могут быть получены поликонденсацией органических бисфенолов со смесью органических и кремнийорганических бисхлорформиатов [2–5]. Однако в последнее время наметилась преимущественная

тенденция синтеза ПК–ПОС сополиконденсацией смесей карбофункциональных силоксановых и органических бисфенолов с фосгеном [6–10] или 2,2-бис-(4-хлорформиатофенил)пропаном (БХФД) [11–14].

Цель настоящей работы – сопоставление представленных ниже четырех путей синтеза блок-сополимеров ПК–ПОС на основе α,ω -бис-[3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил]олигоорганосилоксанов и их смесей с 2,2-ди(4-оксифенил)пропаном (ДФП) и различных прекурсоров арилкарбонатных групп (схемы I–IV).



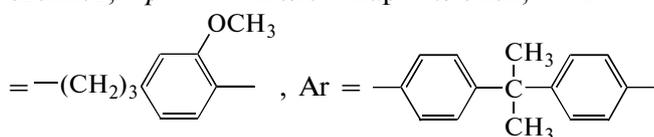
E-mail: kireev@muctr.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).

Таблица 1. Исходные кремнийорганические бисфенолы [15, 16]

Бисфенол*	z	M _n (расчет)	ГПХ		
			M _n	M _w	M _w /M _n
Бисфенолы без функциональных групп в боковых радикалах					
P _{si} -27	0	2460	2500	6250	2.5
P _{si} -48	0	4100	3970	8950	2.3
Винилсодержащие бисфенолы (X = -CH=CH ₂ , R = CH ₃)					
BP _{si} -28	1	2620	—	—	—
BP _{si} -48	1	4250	4200	9800	2.3
BP _{si} -96	2	7694	8100	20250	2.5
BP _{si} -143	3	11214	—	—	—
BP _{si} -360	1	26854	—	—	—
BP _{si} -560	1	41654	42530	119080	2.8
Метакрилатсодержащие бисфенолы (X = -(CH ₂) ₃ O(O)C-C(CH ₃)=CH ₂ ; CH ₃ ; C ₂ H ₅), R = CH ₃)					
MP _{si} -46	5	4516	—	—	—
MP _{si} -47	1	4082	4060	9740	2.4
MP _{si} -93	2	7613	—	—	—
MP _{si} -140	3	11218	13600	35360	2.6
Гидридсодержащий бисфенол (X = H; R = CH ₃)					
GP _{si} -47	1	4000	4150	10370	2.5

* В – винил-, М – метакрилоксипропил-, Г – гидридсодержащие бисфенолы; цифра в обозначении – среднее число атомов кремния в ПДМС-блоках (n + 1); z – число силоксановых звеньев с функциональными группами.

где a = 3 и 8, b = 12, x – число арилкарбонатных звеньев; p – число пар блоков, -R =

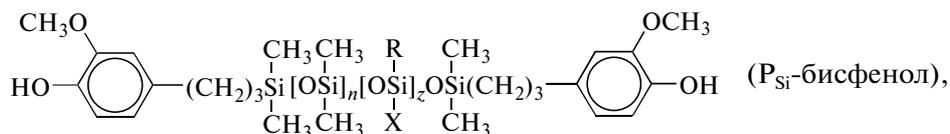


(здесь и далее по тексту и в таблицах), ПК – арилкарбонатный блок, P_{si} – олигосилоксановый блок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

В качестве кремнийорганических P_{si}-бисфенолов с числом атомов кремния до 560 в силоксановой цепи (табл. 1) использовали соединения общей формулы [15, 16]



где R = CH₃, C₂H₅; X = CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)COO(CH₂)₃- или H; n = 27–560; z = 0–5.

ДФП марки А, T_{пл} = 157°С использовали без дополнительной очистки; БХФД получали фосгенированием ДФП и очищали перекристаллизацией из гексана, T_{пл} = 92°С; α,ω-бис-(хлорформiato)олигокарбонаты (ХФОК) (M_n = 950 и 2300, содержание хлор-иона соответственно 7.3 и 3.1 мас. %) синтезировали взаимодействием ДФП с избытком СОСl₂. α,ω-олигодихлорарилкарбонат (ОДОК) формулы NOAgO[(O)COAgO]₁₁H получа-

ли взаимодействием ДФП с недостатком СОСl₂ (M_n = 2980, содержание групп ОН 1.14 мас. %, T_{размягч} = 220–232°С).

Синтез блок-сополимеров

Для более корректного сравнения свойств ПК–ПОС их синтез по схемам I–IV проводили в сопоставимых условиях гетерофазным методом.

Типовая методика синтеза. Во всех случаях водная фаза содержала NaOH в мольном избытке по отношению к количеству образующейся HCl.

Таблица 2. Светопропускание пленок образцов ПК–ПОС, модифицированных олигокарбонатом

Длина волны λ , нм	Светопропускание пленок ПК–ПОС толщиной 40 ± 5 мкм (%) с добавками олигокарбоната, мас. %						
	0	1	2	3	5	7	10
270	0	0	0	0	0	0	0
400	86	86	71	46	15	5	3
500	88	89	79	62	30	10	4
600	90	91	83	74	43	17	5
700	91	91	87	78	54	26	7
800	92	91	88	81	66	35	11
1000	92	91	90	86	71	50	20

В случае схем II и III в водно-щелочной раствор вводили заданное количествоДФП. Органическую фазу формировали из двух частей. Первая – это $\approx 10\%$ -ный раствор в метилхлориде кремнийорганического бисфенола и $0.1\text{--}0.2\%$ от общей массы реагентов триэтиламина в качестве катализатора межфазного переноса. Эту часть приливали к водной фазе первой. Затем вводили вторую часть органической фазы – $5\text{--}10\%$ -ный раствор в метилхлориде фосгена или бисхлорформиата. Реакционную массу интенсивно перемешивали при комнатной температуре до полного исчерпания хлора в пробах органической фазы, вводили 5% -ный водный раствор HCl до рН водного слоя $4\text{--}5$ и перемешивали еще 30 мин. После разделения слоев и промывки органического слоя водой до отрицательной реакции на ион хлора полимер высаждали в этанол и сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. Значения коэффициентов x и p в общей формуле ПК–ПОС рассчитывали с использованием значений M_n блок-сополимеров, известных величин M_n силоксановых блоков (табл. 1) и полученных из спектров ЯМР ^1H долей силоксановых блоков в сополимерах.

Методы исследования

Деформационно-прочностные показатели пленок оценивали на испытательной машине UTS-10 (Германия) с силовым датчиком 20 N при скорости растяжения образца 50 мм/мин и базовой длине образца 50 мм.

Молекулярно-массовые характеристики сополимеров определяли методом эксклюзионной хроматографии с насосом фирмы “Knauer”; колонки стирогелевые “Shodex”; детектор УФ-спектрометрический; растворитель ТГФ. Калибровку осуществляли по ПС-стандартам.

Спектры ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{29}Si и ЯМР ^1H растворов олигомеров и сополимеров в CDCl_3 снима-

ли на ЯМР-спектрометре AT 360 MHz фирмы “Bruker”.

Термомеханический анализ проводили на установке фирмы “Perkin-Elmer” TMS-2 с компьютерной системой обработки данных Data Station 3700. Регистрировали изменение толщины образцов ПК–ПОС при нагревании со скоростью 10 град/мин. Толщина исходных образцов 200 мкм.

Оптическую прозрачность пленок ПК–ПОС оценивали на приборе “Perkin-Elmer 402” по спектрам в видимой области ($\lambda = 270\text{--}1000$ нм) образца ПК–ПОС, очищенного многократным фракционированием (табл. 2). Содержание олигокарбоната с $M_n = 4250$ в пленках ПК–ПОС изменяли от 1 до 10 мас. % (табл. 2).

Газопроницаемость пленок толщиной 40 ± 5 мкм по ряду газов определяли волюмометрическим методом по работе [17].

Паропроницаемость по парам воды изучали весовым методом на пленках толщиной 40 ± 5 мкм в герметичной ячейке с дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как следует из приведенных выше схем, однозначным является строение ПК–ПОС типа $(\text{AB})_n$, синтезированных по направлению I, поскольку средняя длина силоксанового и полиарилкарбонатного блоков задается молекулярной массой исходных кремнийорганических олигобисфенолов (от 27 до 560 атомов кремния) и бис(хлорформиато)олигоарилкарбонатов ($M_n = 950$ и 2300). Свойства этих ПК–ПОС являются отправной точкой для сопоставления со свойствами сополимеров, образующихся по схемам II–IV. При реализации схем II–IV формирование жесткого олигоарилкарбонатного блока будет происходить в процессе конкурирующего взаимодействия фосгена или бисхлорформиата диана с органическим или кремнийорганическими дифенолами.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики ПК–ПОС, полученных поликонденсацией P_{Si}-бисфенолов с ХФОК (метод I) и механические свойства пленок на их основе

Сополимер, №	Исходный P _{Si} -бисфенол	z в формуле P _{Si} -бисфенола	Содержание ПДМС-блока в сополимере, мас. %	[η] (CH ₂ Cl ₂ , 25°C), дл/г	M _n × 10 ⁻³	M _w × 10 ⁻³	M _w /M _n	σ _p , МПа	ε _p , %	Среднее число звеньев в карбонатных блоках, x*	Среднее число пар блоков, p*
ХФОК ₁ с M _n = 950											
1	P _{Si} -27	0	56	0.42	14	87	6.2	26	173	4	4
2	P _{Si} -48	0	68	0.54	26	120	4.6	11	128	4	6
3	BP _{Si} -96	2	78	0.37	—	—	—	9	160	—	—
ХФОК ₂ с M _n = 2300											
4	P _{Si} -27	0	43	0.62	—	—	—	35	81	—	—
5	P _{Si} -48	0	53	0.47	—	—	—	13	125	—	—
6	BP _{Si} -48	1	56	0.51	13	66	4.9	11	180	9	2
7	BP _{Si} -96	2	70	0.43	17	59	3.5	10	95	9	2

Поскольку соединение кремнийорганических блоков карбонатной (реакция двух молекул HOR–P_{Si}–RON с фосгеном) или арилкарбонатной связью (реакция двух молекул HOR–P_{Si}–RON с БХФД) практически не скажется на жесткости удлиненного силоксанового блока, можно полагать, что физико-механические свойства ПК–ПОС, получаемых по схемам II–IV, будут в основном определяться содержанием и длиной формирующихся арилкарбонатных блоков.

При синтезе ПК–ПОС по схемам II–IV в реакционной смеси возможно образование гомополикарбоната, особенно при использовании кремнийорганических бисфенолов повышенных ММ или при невысоком их содержании в смеси с дифенилолпропаном или с гидроксилсодержащими олигоарилкарбонатами.

Для установления возможного образования гомополикарбоната в ПК–ПОС исследовали влияние разного количества свободного олигокарбоната на оптическую прозрачность пленок образца 4 ПК–ПОС с содержанием силоксанового блока 43 мас. % (табл. 3), очищенного многократным переосаждением. Содержание олигокарбоната с M_n = 4250 в пленках ПК–ПОС изменяли от 1 до 10 мас. %. Для полученных пленок были сняты спектры в области λ = 270–1000 нм (табл. 2). Пленки на основе исходного ПК–ПОС обладают прозрачностью 90–92% в видимой и ИК-области спектра (λ = 350–1000 нм) и практически полностью задерживают УФ-излучение с λ < 280 нм. Для оценки прозрачности ПК–ПОС в наибольшей степени подходит область 500–600 нм. При изменении концентрации олигокарбоната от 0 до 10% светопропускание в этой области изменяется от 88.5 до 4.5% (табл. 2). Данные спектральных исследований показали, что в по-

лученных блок-сополимерах содержание свободного олигокарбоната менее 1%, так как при большей его концентрации наблюдается опалесценция пленок. Состав и строение всех синтезированных по схемам I–IV поликарбонат-полисилоксанов подтверждены их спектрами ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si.

*Синтез ПК–ПОС поликонденсацией
HOR–P_{Si}–RON с бис-(хлор-
формиато)олигоарилкарбонатами (метод I)*

Поликонденсацию различных P_{Si}-бисфенолов с ХФОК (M_n = 950 и 2300, число арилкарбонатных звеньев x соответственно 4 и 9) проводили при их мольном соотношении 1.0 : 1.1 в гетерофазных условиях синтеза. Выбор данного соотношения реагентов обусловлен присутствием следовых количеств фенольных групп в исходном ХФОК и возможностью частичной дезактивации концевых хлорформиатных групп за счет гидролиза, влияющего на величину ММ конечных блок-сополимеров. В процессе синтеза при изменении размеров силоксанового и карбонатного блоков получены ПК–ПОС с содержанием силоксановой фазы 43–82 мас. % (табл. 3).

Согласно данным ГПХ (табл. 3), по методу I образуются образцы ПК–ПОС с M_n = (13–26) × 10³ и полидисперсностью 4–6, что обусловлено, вероятно, преобладающим вкладом в неоднородность блок-сополимеров полидисперсности исходных ХФОК (значения M_w/M_n исходных P_{Si}-бисфенолов 2.5 – табл. 1). Расчеты показывают, что число пар блоков p для данных ПК–ПОС невелико и составляет 2–6. Вместе с тем среднее суммарное число последовательностей дифенилпропановых

Таблица 4. Молекулярно-вязкостные характеристики ПК–ПОС и механические свойства пленок на их основе (Блок-сополимеры получены по методу II фосгенированием смесей P_{Si} -бисфенолов и ДФП в гетерофазных условиях, мольное соотношение ($HORP_{Si}ROH + ДФП$) : $SOCl_2 = 1 : 1.05$)

Сополимер, №	Исходный P_{Si} -бисфенол	z	Мольное соотношение $HORP_{Si}ROH : ДФП$	Содержание ПДМС-блока в сополимере, мас. %	$[\eta]$ ($CH_2Cl_2, 25^\circ C$), дл/г	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	σ_p , МПа	ϵ_p , %	x	p
С силоксановыми бисфенолами без функциональных групп в боковых радикалах												
8	PS _i -48	0	0.05 : 0.95	42	0.91	1.1	3.9	3.5	36	164	21	11
9	PS _i -48*	0	0.03 : 0.97	28	0.34	—	—	—	37	185	—	—
10	PS _i -48*	0	0.05 : 0.95	42	0.46	0.4	1.3	3.2	26	217	47	6
С винилсодержащими бисфенолами												
11	BPS _i -96	2	0.03 : 0.97	42	1.67	1.2	3.8	3.2	48	140	32	7
12	BPS _i -143	3	0.04 : 0.96	60	1.68	1.3	3.3	2.6	39	166	19	6
13	BPS _i -360	1	0.02 : 0.98	60	0.79	1.3	2.7	2.1	9	320	24	5
С метакрилатсодержащими бисфенолами												
14	MPS _i -45	1	0.05 : 0.95	42	0.75	0.2	0.6	3.1	37	175	15	3
15	MPS _i -48	5	0.06 : 0.94	57	2.17	—	—	—	17	180	—	—
16	MPS _i -93	2	0.03 : 0.97	42	1.61	—	—	—	28	154	—	—
17	MPS _i -140	3	0.04 : 0.96	60	1.10	1.0	3.1	3.2	25	180	29	5

* В присутствии обрывателя 0.12 мас. % *n*-(трет-бутил)фенола.

карбонатных звеньев в 16, 18 и 24 единиц обеспечивают, как видно из табл. 3, приемлемые величины физико-механических характеристик пленок ПК–ПОС при высоком содержании и большой длине органосилоксанового блока в сополимере. Прочностные показатели пленок закономерно понижаются от 35 до 9 МПа при содержании ПДМС-блока в сополимере 43 и 78 мас. % соответственно.

Рассматриваемый метод синтеза ПК–ПОС представляет определенный интерес, так как в этом случае с успехом могут быть использованы олигомерные хлорформиатокарбонаты, которые являются промежуточными продуктами от первой стадии промышленного синтеза поликарбонатов фосгенированием дифенилолпропана.

Синтез ПК–ПОС фосгенированием смеси P_{Si} -бисфенола и ДФП (метод II)

Синтез ПК–ПОС фосгенированием в межфазных условиях смеси P_{Si} -бисфенолов и ДФП проводили при мольном соотношении P_{Si} -бисфенол : ДФП : $SOCl_2 = 1 : (16–32) : (18–35)$ для среднецепных (45–48 силоксановых звеньев) бисфенолов и $1 : (24–49) : (26–53)$ для длинноцепных

бисфенолов (≥ 93 единиц ПДМС). Варьированием соотношения реагентов были получены ПК–ПОС с содержанием силоксанового блока 28–73 мас. % (табл. 4).

Формирование структуры блок-сополимера в процессе такого синтеза возможно двумя путями. Первый путь включает образование “жесткого” блока ПК за счет реакции ДФП с $SOCl_2$. Далее олигокарбонат с концевыми хлорформиатными группами вступает в реакцию с P_{Si} -бисфенолом с образованием ПК–ПОС. По второму пути возможна одновременная реакция фосгена с концевыми фенолятными группами олигосилоксана и ДФП. Образующиеся соответствующие бисхлорформиаты реагируют со свободным фенолятом ДФП до формирования ПК–ПОС. В ходе реакции возможен также обрыв роста полимерной цепи и уменьшение ММ образующегося блок-сополимера за счет омыления исходного фосгена и хлорформиатных групп на концах поликарбонатного и силоксанового блоков. Поэтому сополиконденсацию реагентов проводили с 0.05 мольным избытком фосгена.

Таким образом, в процессе данного синтеза образуется блок-сополимер сложного состава в связи с возможностью формирования полидис-

Таблица 5. Температурные переходы в ПК–ПОС, полученных фосгенированием смесей силоксансодержащих бисфенолов с ДФП

Сополимер*, №	Содержание ПДМС-блока, %	Температура, °С			
		стеклования ПДМС-блоков	плавления ПДМС-блоков	стеклования ПК-блоков	
				низко-молекулярных	высоко-молекулярных
9	18	-125	–	+30	+145
10	42	-126	-55	+25	+130
12	60	-126	-49	+30	

* По табл. 4.

персных арилкарбонатных и олигосилоксановых блоков за счет отдельного взаимодействия ди-гидроксисоединений с прекурсором карбонатных групп – фосгеном.

ПК–ПОС, полученные фосгенированием смеси кремнийорганического и органического бисфенолов по методу II без обрывателей цепи и с обрывателем (*трет*-бутилфенолом), имеют высокие показатели $[\eta]$ и значительную ММ (табл. 4).

Сопоставление экспериментальных результатов по синтезу блок-сополимеров методами I и II показывает (табл. 3 и 4), что ММ блок-сополимеров, синтезированных по методу II фосгенированием, превышает на порядок молекулярные массы ПК–ПОС, полученных методом I. Это, вероятно, связано с более высокой реакционной способностью COCl_2 по сравнению с олигомерными хлорформатами.

Из табл. 4 следует, что физико-механические характеристики ПК–ПОС слабо зависят от присутствия боковых функциональных (винильных и метакрильных) групп в силоксановой цепи.

Данные термомеханического анализа образцов ПК–ПОС подтверждают гетерофазную структуру блок-сополимеров (табл. 5). Для блок-сополимеров наблюдаются низкотемпературные переходы при $-125...-126^\circ\text{C}$ и $-55...-49^\circ\text{C}$ (табл. 5), относящиеся к стеклованию и плавлению полисилоксановых блоков. Переход при $25-70^\circ\text{C}$ обусловлен стеклованием низкомолекулярных карбонатных блоков, а при $145-130^\circ\text{C}$ – стеклованием высокомолекулярного поликарбоната. Последние два отнесения согласуются с приведенными ниже значениями T_c ряда полимергомологов поликарбоната на основе ДФП [1].

$M_n \times 10^{-2}$	8	60	100–150	500
$T_c, ^\circ\text{C}$	30	70	130	140–145

Синтез и свойства ПК–ПОС, полученных сополиконденсацией P_{Si} -бисфенолов и ДФП с бисхлорформиадом дифенилолпропана (метод III)

Гетерофазной поликонденсацией смесей P_{Si} -бисфенолов и ДФП с бисхлорформиадом дифенилолпропана был осуществлен синтез ПК–ПОС с числом атомов кремния в цепи 27–560. Силоксановый блок включал также до пяти силоксизвеньев с реакционноспособными группами $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{OSi}(\text{C}_2\text{H}_5)[(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$, $\text{OSi}(\text{CH}_3)[(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{O})\text{CC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]$, $\text{OSi}(\text{H})\text{CH}_3$.

В реакционной системе метилхлорид–водная щелочь часть концевых хлорформиадных групп в БХФД может гидролизироваться с образованием концевых фенольных групп. Омыление хлорформиадных групп не препятствует росту полимерной цепи блок-сополимера при избытке бисхлорформиада дифенилолпропана, так как образующиеся концевые фенолятные группы могут в дальнейшем взаимодействовать с хлорформиадными группами. Поэтому синтез блок-сополимеров методом III проводили при 10%-ном избытке групп $\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

Образующиеся с выходом до 90 мас. % сополимеры имели высокие значения $[\eta]$ и ММ (табл. 6). По данным ГПХ их $M_n \geq 1 \times 10^5$, а по данным ЯМР ^1H величины x и p в структуре ПК–ПОС (табл. 6) являются сопоставимыми со значениями ММ и числами ПК-звеньев для сополимеров, синтезированных методом фосгенирования (метод II, табл. 4).

При синтезе ПК–ПОС в присутствии различных обрывателей роста цепи реакционная способность этих реагентов изменяется в ряду 2-метокси-4-аллилфенол > (3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропил)гептаметилтрисилоксан > фенол > метакриловая кислота > аллиловый спирт.

Физико-механические свойства для ПК–ПОС с 360–560 атомами Si в силоксановом блоке и с содержанием в них P_{Si} -фазы до 60 мас. % находят-

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики ПК–ПОС и механические свойства пленок на их основе (ПК–ПОС получены по методу III поликонденсацией смеси HOR–P_{Si}–ROH и ДФП с бисхлорформиатом дифенилолпропана при 10%-ном мольном избытке последнего)

Сополимер, №	HOR–P _{Si} –ROH	z	Мольное соотношение HOR–P _{Si} –ROH : ДФП	Содержание ПДМС-блока в сополимере, мас. %	$[\eta]$ (CH ₂ Cl ₂ , 25°C), дл/г	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	σ_p , МПа	ϵ_p , %	x	p
С бисфенолами без боковых функциональных групп												
18	P _{Si} -27	0	0.17 : 0.83	45	0.63	0.2	0.8	4	23	160	10	5
19	P _{Si} -48*	0	0.05 : 0.95	30	1.60	0.9	3.4	3.8	37	90	57	5
20	P _{Si} -48*	0	0.11 : 0.89	45	1.43	–	–	–	32	140	–	–
С винилсодержащими бисфенолами												
21	BPS _i -46	1	0.11 : 0.89	45	1.12	–	–	–	36	180	–	–
22	BPS _i -46	1	0.18 : 0.82	60	1.60	0.8	3.1	3.9	18	285	9	14
23	BPS _i -360	1	0.03 : 0.97	60	0.88	1.3	2.7	2.1	18	200	68	3
24	BPS _i -560	1	0.02 : 0.98	45	0.67	–	–	–	17	230	–	–
С метакрилатсодержащими бисфенолами												
25	MPS _i -94	3	0.05 : 0.95	45	1.35	–	–	–	33	170	–	–
26	MPS _i -140	3	0.03 : 0.97	45	0.84	0.4	1.4	3.4	34	178	25	3
27	MPS _i -224	5	0.04 : 0.96	60	1.01	–	–	–	21	180	–	–
С гидридсодержащим бисфенолом												
28	GP _{Si} -47	1	0.08 : 0.92	45	0.33	0.15	0.71	4.7	14	152	16	2

Таблица 7. Газопроницаемость образцов пленок из ПК–ПОС при 20°C

Образец*, №	Содержание ПДМС-блока, мас. %	Проницаемость $P \times 10^8$, м ³ см/см ² с атм				Паропроницаемость г/м ² в сутки	Селективность по смесям газов			
		O ₂	N ₂	He	CO ₂		O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /He	He/N ₂
19	30	11.3	5.5	45	130	280	2.05	23.6	2.9	8.2
20	45	67	33	57	460	320	2.03	13.9	8.0	1.7
22	60	111	54	100	610	420	2.06	11.3	6.1	1.9
ПДМС*	100	368	182	278	1582	480	2.02	8.7	5.7	1.5
ПК [5]	0	1.4	0.22	10.2	5.6	–	6.04	25.4	0.54	46.3

* По табл. 6.

ся на уровне соответствующих показателей сополимеров, полученных методом II с близким содержанием силоксанового блока.

Пленки толщиной 30–40 мкм на основе ПК–ПОС, синтезированных методом III, получены из раствора в метилхлориде; их исследовали на газопроницаемость по CO₂, N₂, O₂, He и парам воды (табл. 7).

Анализ показывает, что с повышением содержания диметилсилоксанового фрагмента в блок-

сополимере закономерно увеличивается его газопроницаемость. Селективность для смеси O₂/N₂ сохраняется такой же, как у ПДМС, и значительно ниже, чем у ПК. Об определяющем влиянии силоксановой фазы на процессы переноса в ПК–ПОС свидетельствует возрастание проницаемости газов на порядок при изменении содержания силоксанового блока от 30 до 60 мас. %. В ПК–ПОС (образец 19), у которого ПДМС является включенной фазой, для смеси CO₂/N₂ се-

Таблица 8. Характеристика ПК–ПОС и механические свойства пленок на основе блок-сополимеров, полученных по методу IV сополиконденсацией смеси ОДОК и P_{Si}-бисфенолов с БХФД при 10%-ном мольном избытке последнего

Сополимер, №	P _{Si} -бисфенол	z	Мольное соотношение HOR–PSi–ROH : ОДОК	Содержание ПДМС-блока в сополимере, мас. %	[η] (CH ₂ Cl ₂ , 25°C), дл/г	M _n × 10 ⁻⁴	M _w × 10 ⁻⁴	M _w /M _n	σ _p , МПа	ε _p , %	x	p
Винилсодержащие бисфенолы												
29	BP _{Si} -96	2	0.11 : 0.89	20	0.68	2.8	9.3	3.3	41	80	22	3
30	Тот же	2	0.29 : 0.71	45	0.64	2.2	7.9	3.6	24	140	28	2
31	»	2	0.68 : 0.32	75	0.32	–	–	–	1	170	–	–
Метакрилатсодержащие бисфенолы												
32	MP _{Si} -45	1	0.20 : 0.80	20	0.34	–	–	–	45	130	–	–
33	Тот же	1	0.47 : 0.53	45	0.60	2.1	7.4	3.5	23	150	25	4
34	»	1	0.68 : 0.32	60	0.48	–	–	–	6	160	–	–
35	MP _{Si} -140	3	0.04 : 0.96	13	0.64	2.5	10	4.0	13	210	14	2

Таблица 9. Сопоставление некоторых характеристик ПК–ПОС, синтезированных гетерофазной сополиконденсацией по схемам I–IV

Схема синтеза	M _n × 10 ⁻³ (ГПХ)	M _w /M _n	[η] (CH ₂ Cl ₂ , 25°C), дл/г	σ _p , МПа	ε _p , %	x	p
I	13–26	3.5–6.2	0.37–0.62	9–35	80–180	4 и 9	2–6
II	20–130	2.1–3.5	0.46–2.17	9–48	150–320	15–47	3–11
III	70–90	3.8–4.7	0.33–1.60	14–37	90–230	9–68	2–14
IV	21–28	3.3–4	0.32–0.68	1–45	80–210	14–28	2–4

лективность приближается к селективности гомополикарбоната. При этом проницаемость образца 19 по CO₂ в 20 раз превышает проницаемость гомополикарбоната. Данное обстоятельство подтверждает участие и смешенных фаз в процессе прохождения этих газов через сополимеры ПК–ПДМС.

Проницаемость ПК–ПОС по парам воды (табл. 7), как и для газов, последовательно возрастает с увеличением содержания силоксановой фазы в блок-сополимере, приближаясь к проницаемости гомополидиметилсилоксана.

Синтез ПК–ПОС сополиконденсацией БХФД со смесью олигодиоксикарбоната дифенилолпропана (ОДОК) и P_{Si}-бисфенола (метод IV)

Взаимодействием смеси P_{Si}-бисфенола и ОДОК (M_n = 2980, среднее содержание арилкар-

бонатных звеньев x = 12) с БХФД были получены ПК–ПОС с числом атомов кремния в силоксановых блоках от 45 до 140 и с содержанием ПДМС-блока 13–75 мас. % (табл. 8). Силоксановый блок включает также от 1 до 3 силоксизвеньев с метакрилатными или винильными группами. При таком методе синтеза также сохраняется возможность формирования полидисперсной карбонатной фазы. Указанные блок-сополимеры могут содержать наряду с единичными дифенилолпропанкарбонатными соединительными фрагментами между силоксановыми блоками и олигокарбонатные блоки, отличающиеся по своей длине от длины исходного ОДОК. Однако из табл. 8 следует, что возможная при этом структурная неоднородность ПК–ПОС не оказывает существенного влияния на свойства конечных блок-сополимеров, а определяется в основном их составом.

Таким образом, сопоставление четырех путей получения ПК–ПОС показывает (табл. 9), что в гетерофазных условиях с использованием различных прекурсоров карбонатных групп можно синтезировать блок-сополимеры с близкими механическими характеристиками. Однако, учитывая природу и строение прекурсора, формирующего карбонатный блок, значения длины каждого из блоков и число последовательностей этих блоков (характеризуемых величиной p) могут значительно различаться. При этом ММ таких блок-сополимеров, полученных с участием фосгена и бисхлорформиата дифенилолпропана, в среднем в несколько раз выше, чем у сополимеров на основе олигомерных дихлор- и диоксикарбонатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
2. Бахаева Г.П., Райгородский И.М., Савин В.А. А. с. 4490781974 СССР. // Б.И. 1974. № 41.
3. Райгородский И.М., Бахаева Г.П., Макарова Л.И., Савин В.А., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
4. Райгородский И.М., Ковалев Г.Н., Кобзева Г.Н., Макарова Л.В., Эльцефон Б.С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.
5. Райгородский И.М. Автореф. дис. д-ра хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003.
6. Pat. 5.357.022 USA. 1994.
7. Pat. 5.616.674 USA. 1997.
8. Pat. 5.916.980 USA. 1999.
9. Pat. 6.657.018 USA. 2003.
10. Hagenaars A.C., Bailly Ch., Schneider A., Wolf A. // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 2663.
11. Иванова В.Л., Ковязин В.А., Женева М.В., Копылов В.М., Райгородский И.М. // Тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черноголовка, 2000. Ч. I. С. 2.
12. Райгородский И.М., Иванова В.Л., Урман Я.Г., Копылов В.М., Киреев В.В., Женева М.В., Григорьев А.Г., Савицкий А.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 7. С. 1058.
13. Копылов В.М., Райгородский И.М., Иванова В.Л., Ковязин В.А., Женева М.В., Сокольская И.Б. Пат. 2277546 Россия. 2006.
14. Копылов В.М., Райгородский И.М., Иванова В.Л., Ковязин В.А., Женева М.В., Сокольская И.Б. Пат. 2278127 Россия. 2006.
15. Копылов В.М., Женева М.В., Райгородский И.М., Ковязин В.А. Пат. 2001135483/04(038274). Россия. 2001.
16. Женева М.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Киреев В.В., Райгородский И.М. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 7. С. 1140.
17. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИОФЕНОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИНАФТИЛИМИДОВ

© 2010 г. А. Л. Русанов*, Е. Г. Булычёва*, М. Г. Бугаенко*, С. А. Шевелев**, М. Д. Дутов**, О. В. Серушкина**

* Учреждение Российской академии наук Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

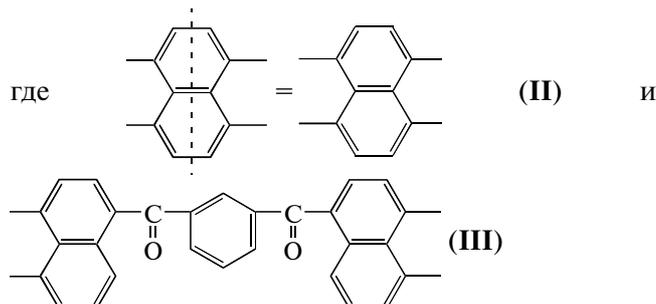
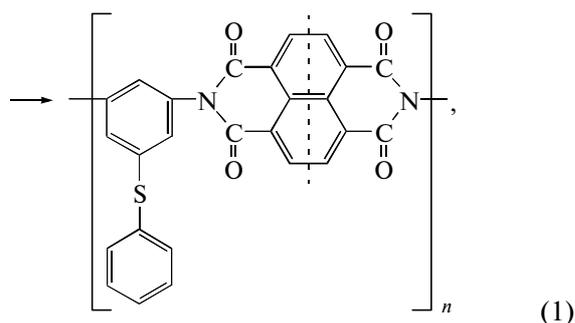
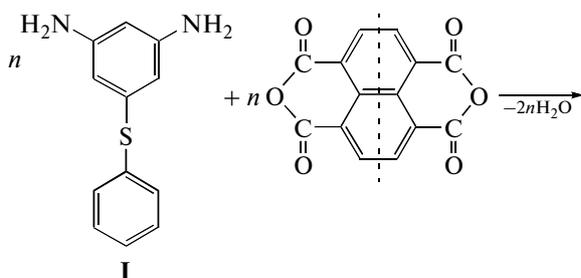
** Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 08.04.2009 г.

Принята в печать 10.09.2009 г.

Взаимодействием 5-фенилтиофенилен-1,3-диамина с диангидами нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой и 4,4'-(1,4-фенилендикарбонил)-бис-нафталин-1,8-дикарбоновой кислот в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в фенольных растворителях получены не описанные ранее полинафтилимиды с тиофеноксидными заместителями. Полимераналогичной реакцией окисления сульфидных групп в сульфоновые синтезированы не описанные ранее полинафтилимиды с фенилсульфовыми заместителями.

Ранее получены феноксизамещенные полинафтилимиды (ПНИ) [1], отличающиеся от незамещенных полинафтилимидов несколько лучшей растворимостью и наличием интервалов между температурами стеклования и деградации, что определяет возможность их переработки в изделия. В продолжение этих исследований нами был осуществлен синтез тиофеноксизамещенных ПНИ, предполагающий использование в качестве исходного диамина 5-фенилтиофенилен-1,3-диамина (I) — продукта превращений 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) [2]. Синтез тиофеноксизамещенных ПНИ был осуществлен в соответствии со схемой

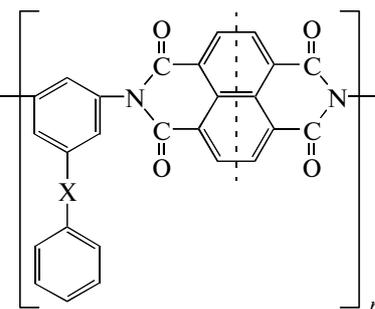


Для поликонденсации с соединением I использовали диангидриды нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (II) и 4,4'-(1,4-фенилендикарбонил)-бис-нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты (III); последняя была получена в соответствии с методикой [3].

По аналогии с работой [1] синтез тиофеноксизамещенных ПНИ осуществляли в феноле в присутствии бензойной кислоты и бензимидазола в качестве катализаторов; полициклоконденсацию проводили при 180°C в течение 20 ч. Реакции I

E-mail: bulychev@ineos.ac.ru (Булычева Елена Георгиевна).

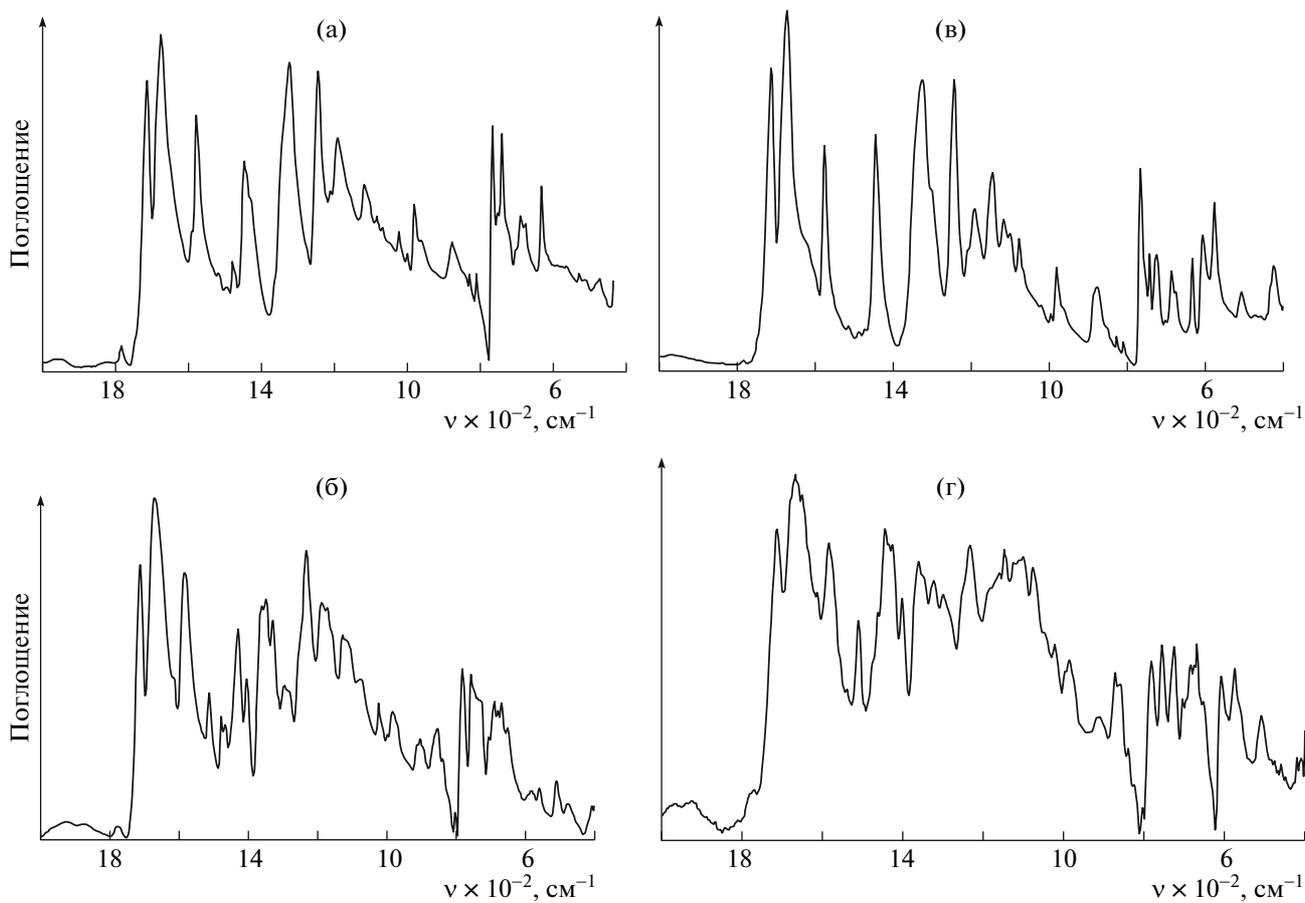
Некоторые характеристики замещенных полинафтилимидов общей формулы



-X-		$\eta_{пр.,}$ дл/г (25°C)	$T_{размяч.}$, °C	$T_{10\%,}$ °C (ТГА, воздух, $\Delta T = 4.5$ град/мин)
-S-		0.80 (H ₂ SO ₄)	—	570
-S-		1.76 (ТХЭ : фенол, 3 : 1)	320	540
		0.68 (H ₂ SO ₄)	510	590
		0.49 (H ₂ SO ₄)	330	550

с диангидридом II протекали гетерогенно, а с диангидридом III — гомогенно; тем не менее в обоих случаях были получены сравнительно высокомолекулярные полимеры (таблица), ИК-спектральные характеристики которых находились в согласии с их предполагаемыми структурами. В частности, в ИК-спектре тиофеноксизамещенных ПНИ на основе I и II (рис. 1а) содержатся максимумы поглощения 1716 и 1678 см⁻¹, характерные

для симметричных и несимметричных колебаний карбониллов нафтилимидного цикла [4–9], 1323 см⁻¹ симметричных колебаний связи С–N нафтилимиды [4–9], а также в 766 см⁻¹ деформационных колебаний нафтилимидного цикла [8–13]. Кроме того, в спектре содержатся максимумы поглощения в областях 1577, 1478, 810 и 472 см⁻¹, относящиеся, согласно [14], к сульфидным группам; в ИК-спектре тиофеноксизамещенных



ИК-спектры тиофеноксизамещенных ПНИ на основе II (а, в) и III (б, г) до (а, б) и после окисления (в, г).

ПНИ на основе I и III (рис. 16) присутствуют интенсивные максимумы поглощения 1715 и 1672 см^{-1} , соответствующие симметричным и несимметричным колебаниям карбониллов нафтилимидных циклов [4–9]. Следует отметить, что максимум поглощения 1672 см^{-1} сильно уширен, что, вероятно, обусловлено наложением на него максимума поглощения диарилкетонной группы, наблюдаемого обычно в области 1660 см^{-1} [15]. Кроме того, в ИК-спектре полимера содержатся максимумы поглощения 1329 см^{-1} (асимметричные колебания связи C–N нафтилимидного цикла [4–9]) и 757 см^{-1} (деформационные колебания нафтилимидного цикла [8–13]). Наряду с максимумами поглощения, характерными для нафтилимидных циклов, в спектре полимера наблюдаются максимумы поглощения 1586 , 1478 , 802 и 478 см^{-1} , относящиеся, согласно работе [16], к сульфидным группам. Максимум поглощения в области 781 см^{-1} , содержащийся в ИК-спектре тиофеноксизамещенных ПНИ на основе I и III, но отсутствующий в спектре тиофеноксизамещенных ПНИ на основе I и II, отвечает, вероятно,

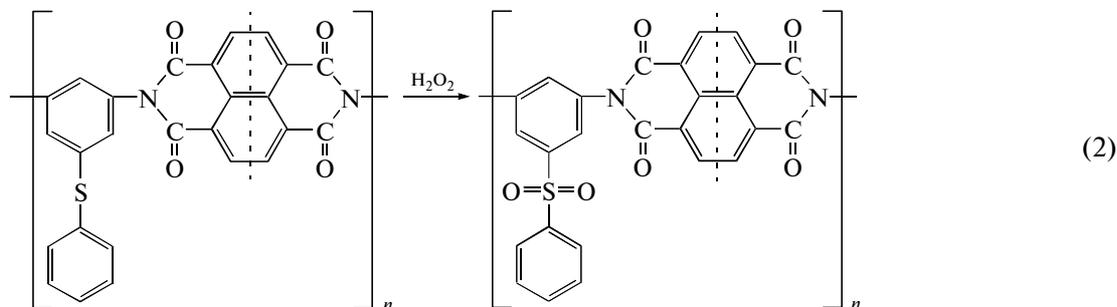
неплоским деформационным колебаниям C–H в дизамещенных ароматических кольцах [15]. Очень слабые максимумы поглощения в спектрах обоих рассматриваемых полимеров в областях 1773 и 1787 см^{-1} следует, вероятно, отнести к карбонилам ангидридных групп, являющихся концевыми группами [9].

Подтверждение структуры синтезированных тиофеноксизамещенных ПНИ ЯМР-спектрами представляется невозможным в силу плохой растворимости синтезированных полимеров – тиофеноксизамещенный ПНИ на основе I и II растворялся только в H_2SO_4 , тогда как тиофеноксизамещенный ПНИ на основе I и III плохо растворялся даже в H_2SO_4 , но хорошо растворялся в смеси ТХЭ : фенол (3 : 1) (таблица).

По данным термомеханического анализа, тиофеноксизамещенный ПНИ на основе I и II не размягчается до начала разложения, тогда как тиофеноксизамещенный ПНИ на основе I и III размягчался при $\sim 325^\circ\text{C}$, как и фенилзамещенные ПНИ [1].

При нагревании на воздухе со скоростью 5 град/мин оба полимера претерпевают неболь-

шую потерю массы (вследствие удаления остаточного растворителя) до 500°C, после чего начинается интенсивная потеря массы, обусловленная деструкцией. Эти данные также сопоставимы с результатами работы [1].



Окисление сульфидных групп в сульфоновые было, по аналогии с [17–21], осуществлено перекисью водорода в среде кислотных растворителей и подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 1в, 1г). Так, в ИК-спектрах окисленных полимеров присутствуют максимумы поглощения 1149 см⁻¹, отсутствующие в спектрах исходных полимеров и относящиеся, вероятно, к сульфоновым группам [15, 16]. Кроме того, в ИК-спектрах окисленных полимеров наблюдаются ослабленные максимумы 803 и 1479 см⁻¹, относящиеся к неокисленным сульфидным “мостикам”.

Некоторое уменьшение вязкостных характеристик растворов полимеров в процессе окисления (таблица) может быть связано с их незначительной деструкцией, что находится в согласии с работой [19].

Превращение фенилсульфидных заместителей в полинафтилимидах в фенилсульфоновые не сопровождалось заметными изменениями их температур размягчения и начала термодеструкции (таблица), что соответствует результатам расчета обоих типов рассматриваемых полимеров с применением метода атомных констант [22–25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение I получали и очищали согласно работе [2]. Выход продукта 68%; $T_{пл} = 59–60^\circ\text{C}$ (по лит. данным [2] $T_{пл} = 59.5–60.5^\circ\text{C}$).

Синтез тиофеноксизамещенных ПНИ на основе I и II, а также I и III проводили по следующей методике.

В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, трубкой для ввода аргона и обратным холодильником, помещали 0.8652 г (0.004 моля) диамина I, 25 мл фенола и нагревали при 50°C до полного растворения диамина. После этого добавляли 0.004 моля соответствующего

Синтезированные тиофеноксизамещенные ПНИ были подвергнуты полимераналогичным превращениям с применением реакции окисления сульфидных групп до сульфоновых в соответствии со схемой:

диангидрида (II или III), 0.4885 г (0.004 моля) бензойной кислоты, 0.4726 г (0.004 моля) бензимидазола. Смесь нагревали до 80°C в течение 4 ч, затем поднимали температуру до 180°C и перемешивали при этой температуре 20 ч. Реакция с соединением II протекала гетерогенно, с соединением III – гомогенно. После охлаждения до комнатной температуры полимер осаждали этанолом, экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета, высушивали в вакууме при 100°C в течение 10 ч. Характеристики полученных полимеров приведены в таблице.

Полимераналогичное окисление тиофеноксизамещенных ПНИ осуществляли по методике, аналогичной [17]. 1.265 г тиофеноксизамещенных ПНИ на основе I и III помещали в круглодонную колбу, добавляли 7.5 мл 30%-ной H₂O₂ и 15 мл 50%-ной уксусной кислоты. Реакционную систему нагревали при 100°C при перемешивании в течение 16 ч. После охлаждения осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, затем ацетоном. Полимер высушивали в вакууме при 60°C.

Тиофеноксизамещенные ПНИ на основе I и II окисляли аналогичным образом.

ИК-спектры индивидуальных соединений и полимеров регистрировали на ИК-Фурье спектрометрах “Magna-750” фирмы Nicolet и IFS-25 фирмы “Bruker” в области 2000–500 см⁻¹.

Динамический ТГА проводили на воздухе на дериватографе при скорости подъема температуры 4.5 град/мин.

Термомеханические кривые снимали в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН на приборе Цетлина непрерывным методом при постоянной нагрузке 0.1 кГ и диаметре пуансона 4 мм, скорость подъема температуры 2.5 град/мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русанов А.Л., Булычёва Е.Г., Елишина Л.Б., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Вацадзе И.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2082.
2. Русанов А.Л., Пригожина М.П., Комарова Л.Г., Шевелёва Т.С., Шевелёв С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 70.
3. Korshak V.V., Bulychева E.G., Shifrina Z.B., Berlin A.M., Shalikiani M.O., Butskhrikidze B.A., Rusanov A.L., Mironov G.S., Moskvichev Yu.A., Timoshenko G.N., Titov V.I., Jedlinski Z., Palivoda A. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. № 8. P. 460.
4. Chen S., Yin Y., Tanaka K., Kito H., Okamoto K.-I. // Polymer. 2006. V. 47. P. 2660.
5. Miyataki K., Yasuda T., Hirai M., Namasawa M., Watanabe M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 1. P. 157.
6. Genies C., Mercier R., Sillion B., Cornet N., Gebel G., Pineri M. // Polymer. 2001. V. 42. № 2. P. 359.
7. Li Y., Jin R., Wong Z., Cui Z., King W., Gao L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2007. V. 45. № 2. P. 222.
8. Araujo S., Лихачёв Д.Ю., Русанов А.Л., Беломина Н.М., Костоглодов П.В., Фомин Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1493.
9. Русанов А.Л., Булычёва Е.Г., Бугаенко М.Г., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В., Лейкин А.Ю., Войтекунас В.Ю., Абади М. // Высокомолек. соед. С. 2009. Т. 51. № 7. С. 1254.
10. Ishida H., Wellinghoff S.T., Baer E., Koenig J.L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 826.
11. Ishida H., Huang M.T. // Spectrochem. Acta. A. 1995. V. 51. № 3. P. 319.
12. Кардаш И.Е., Лихачёв Д.Ю., Кротович М.Б., Козлова Н.В., Журавлёва И.Л., Богачёв Ю.С., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. 1987. Т. 29. № 7. С. 1364.
13. Snyder R.W., Thomson B., Bartges B., Czerniawski D., Painter P.C. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 11. P. 4166.
14. Zimmerman D.A., Koenig J.L., Ishida H. // Spectrochem. Acta. A. 1995. V. 51. № 13. P. 2397.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А., Каплан З.Г. // Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. М.: Химия, 1967.
17. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И., Коршак В.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 533.
18. Chien J.C.W., Cheng Z.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1989. V. 27. № 3. P. 915.
19. Mühlaupt R., Glatz F.P., Schultze J.D., Springer J. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 203.
20. Ding Y., Hlil A.R., Hay A.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 8. P. 1201.
21. Schuster M., Kreuer K.-D., Anderson H.T., Maier J. // Macromolecules. 2007. V. 40. № 3. P. 598.
22. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
23. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. The Netherlands, Amsterdam: Gordon and Breach Publ., 1996. V. 2.
24. Аскадский А.А., Клиских А.Ф. // Пласт. массы. 1998. № 4. С. 29.
25. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. // Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999, Т. 1. С. 544.

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ *in situ* СМЕСЕЙ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2010 г. Л. Ф. Косянчук, Т. Д. Игнатова, О. И. Антоненко, Ю. В. Маслак

*Институт химии высокомолекулярных соединений
Национальной академии наук Украины
02160 Киев, Харьковское ш., 48*

Поступила в редакцию 02.04.2009 г.
Принята в печать 23.09.2009 г.

Изучены кинетика образования компонентов и фазовое разделение при формировании *in situ* наполненных аэросилом смесей линейных ПУ и ПС. Введение наполнителя в систему ПУ–ПС повышает скорость образования ПС, что отличает данную систему от изученной ранее системы ПУ–ПММА, в которой введение аэросила понижало скорость образования ПММА. Этот эффект может быть связан со снижением подвижности компонентов смеси, обусловленным введением наполнителя, приводящего к более вязким системам, и с различием в условиях прохождения *in situ* полимеризации стирола и метилметакрилата в смеси с формирующимся ПУ. Ускорение фазового разделения в системе ПУ–ПС при увеличении в ней содержания ПС может быть обусловлено преимущественной адсорбцией на аэросиле ПУ.

Особенностью формирования *in situ* бинарных несовместимых смесей полимеров (ВПС и смесей линейных полимеров) является наложение двух конкурирующих процессов: химических реакций образования их составляющих и фазового разделения [1]. В таких системах фазовое разделение происходит одновременно с химическими реакциями в двух выделяющихся фазах разного состава. Их конечная морфология определяется соотношением скоростей совместно протекающих процессов фазового разделения и химических реакций [2–5].

Введение минерального наполнителя с хорошо развитой поверхностью влияет на кинетику реакций образования компонентов [6–8] и параметры фазового разделения в таких системах (время его начала и скорость) [9, 10].

Ранее было показано [9, 10], что влияние наполнителя на процессы фазового разделения в формирующихся одновременно смесях линейных ПУ и ПММА в зависимости от природы ПУ-компонента сказывается в разной степени: наблюдается меньшая скорость фазового разделения в системе с ПУ на основе олигопропиленгликоля, толулендиизоцианата и бутандиола по сравнению со смесью того же ПММА и ПУ на основе олиготетраметилгликоля, гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля. Однако общий характер зависимости сохраняется: увеличивается время начала фазового разделения и уменьша-

ется его скорость при повышении количества наполнителя в системе.

Для получения более полного представления о поведении таких смесей, наполненных минеральным наполнителем, представляло интерес изучить его влияние на кинетику реакций и процессы фазового разделения при изменении химической природы компонента, образующегося свободнорадикальной полимеризацией. С этой целью были изучены кинетика реакций и фазовое разделение в процессе формирования *in situ* ненаполненных и наполненных 1, 2, 5 мас. % аэросила смесей линейных ПУ и ПС разного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили смеси линейных ПУ и ПС. ПУ синтезировали из макродиизоцианата на основе олигооксипропиленгликоля (ОПГ) с $M = 1000$, смеси 2,4- и 2,6-толулендиизоцианата (65 : 35) (ТДИ) в соотношении 1 : 2 и бутандиола-1,4 (БД) как удлинителя цепи, взятого в эквимольном соотношении к макродиизоцианату. Концентрацию катализатора (дибутилолова дилаурината) изменяли от 0 до 1×10^{-5} моль/л. В готовую уретановую смесь вводили рассчитанное количество стирола с растворенным в нем инициатором (ДАК), концентрацию которого меняли от 0.01 до 0.06 моль/л.

Аэросил марки А-175 с удельной поверхностью $175 \text{ м}^2/\text{г}$, предварительно прокаленный при 1073 К в течение 6 ч, вводили в реакционную смесь и тщательно перемешивали на протяжении 20 мин при комнатной температуре. При таком

E-mail: todos@ukrpack.net (Тодосийчук Тамара Тимофеевна).

способе введения наполнителя в реакционную смесь без инициатора и катализатора седиментация аэросила в течение длительного времени (>8 ч) не наблюдалась. Содержание аэросила варьировали от 0 до 5 мас. %.

Совместные реакции полиприсоединения (образование ПУ) и свободнорадикальной полимеризации (образование ПС) проводили при 60°C. Кинетику одновременного образования ПУ и ПС изучали калориметрически на приборе ДАК-1-1А. Разделение кинетических процессов образования ПУ и ПС из экспериментальных кривых тепловыделения при одновременном протекании реакций в смеси осуществляли согласно работе [11], исходя из предположения об аддитивном вкладе теплоты образования каждого компонента смеси в суммарное тепловыделение при ее формировании. Площадь под кривой тепловыделения, соответствующую полимеризации стирола, определяли вычитанием площади, относящейся к тепловыделению при образовании ПУ, из общей площади тепловыделения. Зная теплоту полимеризации стирола [12], рассчитывали его конверсию. Площадь под кривой тепловыделения, которая соответствует уретанообразованию, находили, используя данные по степени завершенности этой реакции, полученной независимым методом (титрованием групп NCO по методу Стагга [13]). Относительная ошибка определения кинетических параметров составляла 10%.

Фазовое разделение в полимеризующихся системах изучали методом светорассеяния [14, 15]. Для этого реакционные смеси помещали между двумя пластинками в виде сэндвича с прокладками на периферии с тем, чтобы устранить контакт с воздухом, испарение компонентов в процессе реакции и обеспечить постоянную толщину образца. Время начала фазового разделения находили по изломам на графиках зависимости интенсивности светорассеяния от времени реакции. Временные зависимости логарифмов интенсивности светорассеяния на начальных стадиях фазового разделения во всех случаях были линейны, что, согласно работам [16, 17], является одним из критериев спиноподобного механизма фазового распада. Поэтому данные светорассеяния на этих стадиях обрабатывали и интерпретировали в рамках теории Кана–Хилларда для расчета так называемого фактора усиления $2R(q)$ (q – волновое число), который характеризует скорость нарастания флуктуаций концентрации при изотермическом фазовом разделении, по уравнению $\ln(I/I_0) = 2R(q)t$, где I – интенсивность светорассеяния, t – время.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено влияние наполнителя на кинетику реакций при образовании in

situ смеси линейных ПУ и ПС при разном соотношении компонентов (ПУ : ПС = 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50 мас. %). Формирование ПУ проходило без катализатора, концентрация инициатора радикальной полимеризации стирола составляла 0.02 моль/л.

Поскольку кинетические кривые образования ПС и ПУ для ненаполненных и наполненных смесей всех составов были однотипны, на рис. 1 приведен один типичный пример кинетических кривых образования линейных ПУ и ПС в ненаполненной и наполненных 1, 2, 5 мас. % аэросила смесях ПУ : ПС состава 60 : 40 мас. %, а на рис. 2 – временные зависимости скорости полимеризации стирола в таких смесях. В табл. 1 сведены кинетические параметры образования смесей всех составов и наполнений. Видно, что при введении аэросила скорость уретанообразования падает, а скорость полимеризации стирола растет.

Рассмотрим вначале реакцию образования ПУ в наполненных смесях различного состава при одном и том же количестве аэросила. Так как изменения в скорости уретанообразования в смесях при разном наполнении однотипны, приведем только один рисунок, иллюстрирующий кинетику реакций при одном содержании аэросила. На рис. 3 представлены кинетические кривые образования ПУ в наполненных 1 мас. % аэросила смесях ПУ : ПС состава 70 : 30, 60 : 40 и 50 : 50 мас. %. Из рисунка следует, что скорость уретанообразования падает в ряду (70 : 30) – (60 : 40) – (50 : 50), как это было обнаружено ранее для ненаполненных смесей ПУ–ПС [18] и для смесей ПУ–ПММА [19, 20]. Такое понижение скорости реакции с увеличением содержания стирола связано с разбавлением исходных реакционноспособных компонентов ПУ другим компонентом смеси – стиролом.

Константа скорости реакции образования ПУ $k_{\text{ПУ}}$ имеет тенденцию к росту с увеличением концентрации уретановых компонентов (табл. 1), что противоречит законам кинетики, согласно которым константа скорости реакции не зависит от концентрации компонентов. Однако рост константы скорости образования уретана k был также отмечен в работе [21]. При исследовании модельной реакции фенилизоцианата с бутиловым спиртом в хлорбензоле авторы наблюдали рост k с увеличением концентрации фенилизоцианата и бутилового спирта, который был связан с ассоциацией молекул бутилового спирта, установленной ИК-спектроскопией. Большая реакционная способность ассоциатов спирта обусловлена, как это было установлено в работе [22], увеличением основности атома кислорода группы ОН, участвующей в образовании водородной связи, и ослаблением связи О–Н. Можно предположить, что подобные процессы будут происходить и в исследуемых нами системах.

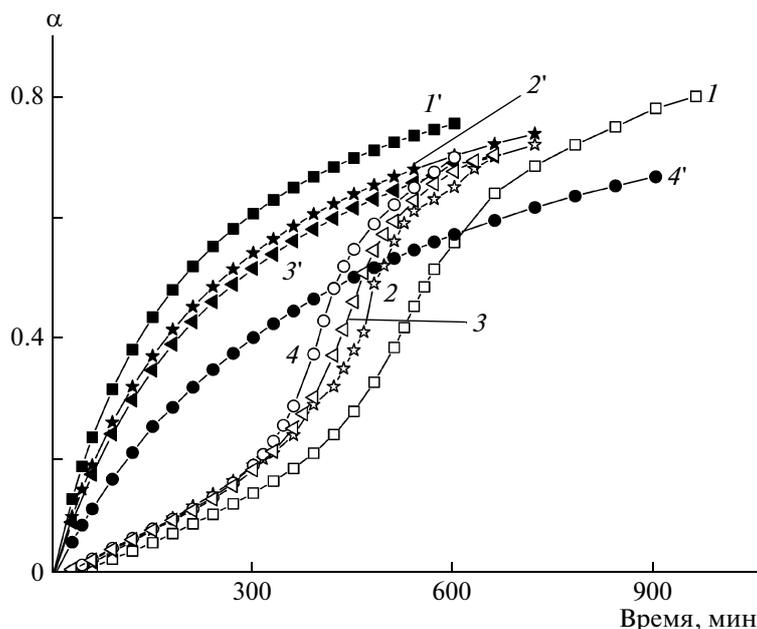


Рис. 1. Кинетические кривые образования ПУ ($1-4$) и ПУ ($1'-4'$) для ненаполненной ($1, 1'$) и наполненных 1 ($2, 2'$), 2 ($3, 3'$) и 5 мас. % аэросила ($4, 4'$) смесей ПУ : ПС исходного состава $60 : 40$ мас. %. $[Cat] = 0$, $[I] = 0.02$ моль/л.

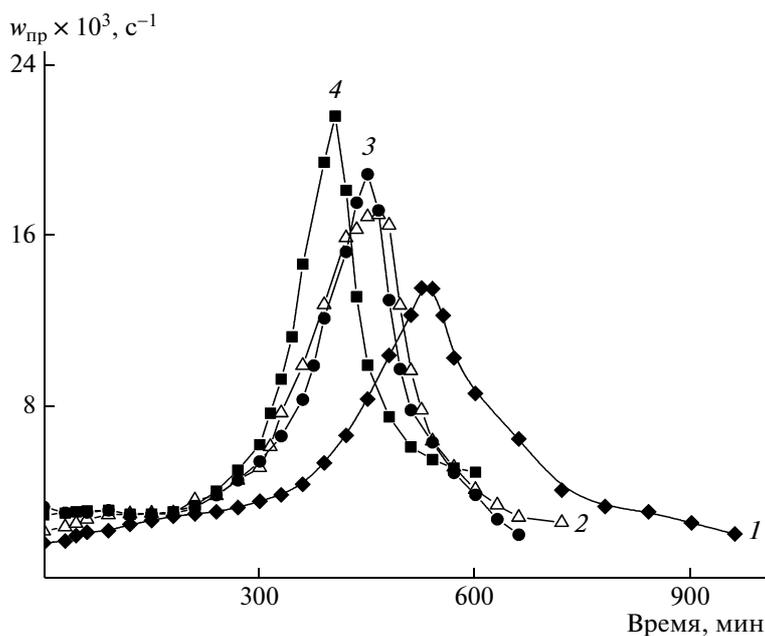


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации стирола от времени для ненаполненной (1) и наполненных 1 (2), 2 (3) и 5 мас. % аэросила (4) смесей ПУ : ПС исходного состава $60 : 40$ мас. %. $[Cat] = 0$, $[I] = 0.02$ моль/л.

Из рис. 1 также следует, что скорость реакции образования ПУ падает при введении аэросила, причем тем больше, чем больше его концентрация в системе. Отметим, что аналогичное падение скорости уретанообразования в зависимости от степени наполнения наблюдалось и при формировании наполненных смесей на основе этого же

ПУ, но другого, образующегося реакцией радикальной полимеризации компонента — ПММА [9]. Причину такого поведения смесей этих двух типов мы усматриваем в закономерном увеличении вязкости системы по мере повышения концентрации наполнителя [23], приводящего к снижению подвижности реагирующих молекул (ком-

Таблица 1. Кинетические параметры реакций образования ПУ и ПС в ненаполненных и наполненных аэросилом смесях ПУ–ПС

Состав смеси ПУ : ПС, мас. %	[Кат] × 10 ⁵ , моль/л	[I] × 10 ² , моль/л	Количество аэросила, мас. %	$k_{пу} \times 10^3$, кг/(моль мин)	Время достижения максимальной скорости полимеризации, мин
70 : 30	0	2	0	14.6	345
			1	13.6	285
			2	13.0	250
			5	9.6	225
60 : 40	0	2	0	12.4	525
			1	11.4	465
			2	9.6	450
			5	7.6	400
50 : 50	0	2	0	10.6	720
			1	8.6	670
			2	7.2	670
			5	6.9	645
70 : 30	1	2	0	55.0	210
			1	16.4	355
			2	14.5	315
			5	10.6	310
70 : 30	0	6	0	13.5	245
			1	13.0	223
			2	12.4	192
			5	9.3	177

понентов ПУ) и падению скорости реакции его образования.

Рассмотрим влияние аэросила на скорость полимеризации стирола в смесях. Как видно на рис. 1 и 2, при увеличении содержания наполнителя наблюдается незначительный рост скорости реакции полимеризации. При этом на ранних стадиях полимеризации (до автоускорения) введение аэросила практически не сказывается на скорости полимеризации, хотя последняя несколько выше таковой в ненаполненной системе. После автоускорения влияние количества аэросила в системе становится более заметным (табл. 1): смещение максимальной скорости полимеризации в сторону меньших времен тем больше, чем больше наполнителя введено в систему (рис. 2).

При сравнении кинетических закономерностей формирования компонента, образующегося свободнорадикальной полимеризацией (ПС или изученного ранее ПММА [9]) в смесях на основе этих полимеров и одного и того же ПУ (рис. 4), видно, что влияние наполнителя на процесс полимеризации проявляется противоположным образом. В системе ПУ–ПММА (кривая 1) скорость полимеризации снижается (увеличивается время достижения максимальной скорости), а при фор-

мировании смеси ПУ–ПС (кривая 2) растет. Такой эффект можно связать с разными условиями, при которых протекает реакция полимеризации одного и другого мономера. Как будет показано ниже, система ПУ–ПС быстро расслаивается, и полимеризация стирола происходит в основном в обогащенной им фазе. Поскольку ПС растворим в своем мономере [24], растущие радикалы ПС окружены молекулами стирола, а подвижность первых по отношению к последним снижается в тем большей степени, чем больше аэросила введено в смесь. Это может быть причиной падения константы скорости реакции обрыва цепи и роста скорости полимеризации стирола согласно уравнению [25]

$$v = k_p \sqrt{\frac{2fk_{расп}[I]}{k_o}} [M], \quad (1)$$

где v – скорость полимеризации; k_p , $k_{расп}$, k_o – соответственно константы скорости реакций роста, распада инициатора и обрыва; $[I]$, $[M]$ – концентрации инициатора и мономера, f – эффективный коэффициент иницирования.

Незначительное снижение скорости полимеризации ПММА при введении аэросила в смеси ПУ–ПММА может быть обусловлено тем, что в

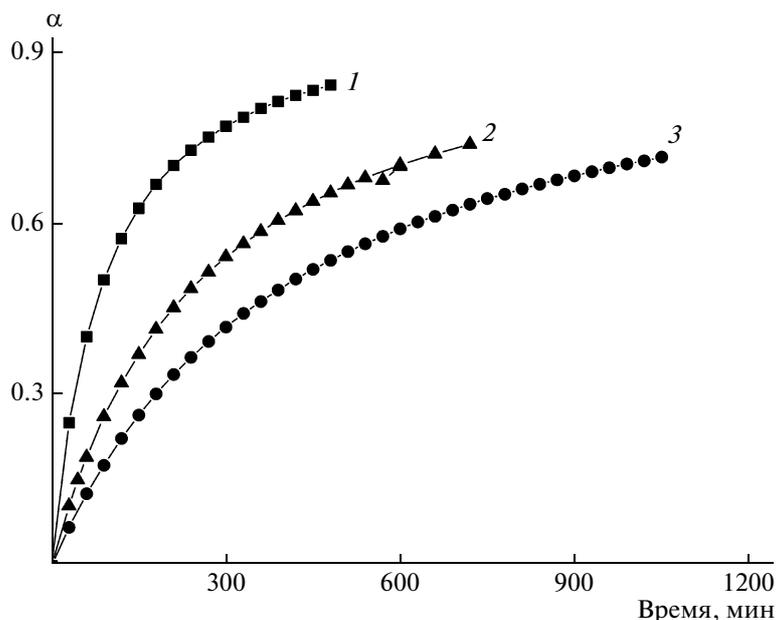


Рис. 3. Кинетические кривые образования ПУ в наполненных 1 мас. % аэросила смесях ПУ : ПС исходного состава 70 : 30 (1), 60 : 40 (2) и 50 : 50 мас. % (3).

отличие от полистирола ПММА плохо растворим в своем мономере [24], а образующийся ПУ – в ММА. Это затрудняет диффузию молекул ММА к макрорадикалу. В более вязких средах (при введении наполнителя) молекулы мономера будут диффундировать к растущим радикалам ПММА с еще меньшей скоростью, что может быть причиной незначительного падения скорости полимеризации ММА в наполненных смесях.

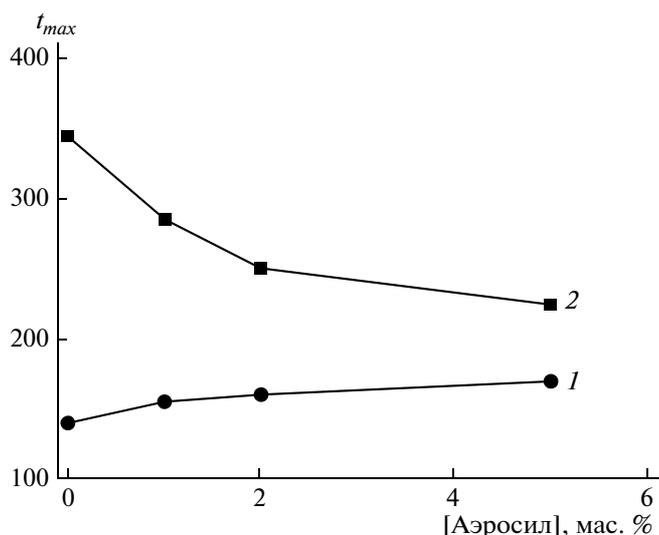


Рис. 4. Зависимость времени достижения максимальной скорости полимеризации t_{max} стирола и ММА от содержания аэросила в смесях ПУ : ПММА (1) и ПУ : ПС (2) исходного состава 70 : 30 мас. %.

Определенный интерес представляло проследить, как влияет введение наполнителя на формирование смесей линейных ПУ и ПС при изменении кинетических условий (увеличении концентрации инициатора радикальной полимеризации и введении катализатора уретанообразования). С этой целью была изучена кинетика формирования двух смесей ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. %: первая – при концентрации инициатора 0.06 моль/л (втрое большей, чем в вышеописанной системе) и отсутствии катализатора (рис. 5 и 6); вторая – при неизменной концентрации инициатора (0.02 моль/л) и введении катализатора в концентрации 1×10^{-5} моль/л (рис. 7 и 8).

Из рис. 5, 6 и табл. 1 видно, что кинетические закономерности образования обоих компонентов смеси в зависимости от количества наполнителя сохраняются: с повышением его содержания в системе скорость уретанообразования падает, а полимеризации – растет (время достижения максимальной скорости полимеризации уменьшается). При этом прослеживается тенденция падения скорости реакции образования ПУ и времени достижения максимальной скорости полимеризации при увеличении концентрации инициатора радикальной полимеризации для всех смесей при одинаковых степенях наполнения. Рост скорости полимеризации, согласно уравнению (1), закономерен, а падение скорости реакции образования ПУ также связано с кинетикой реакции полимеризации: при увеличении скорости полимеризации снижается подвижность реагирующих ком-

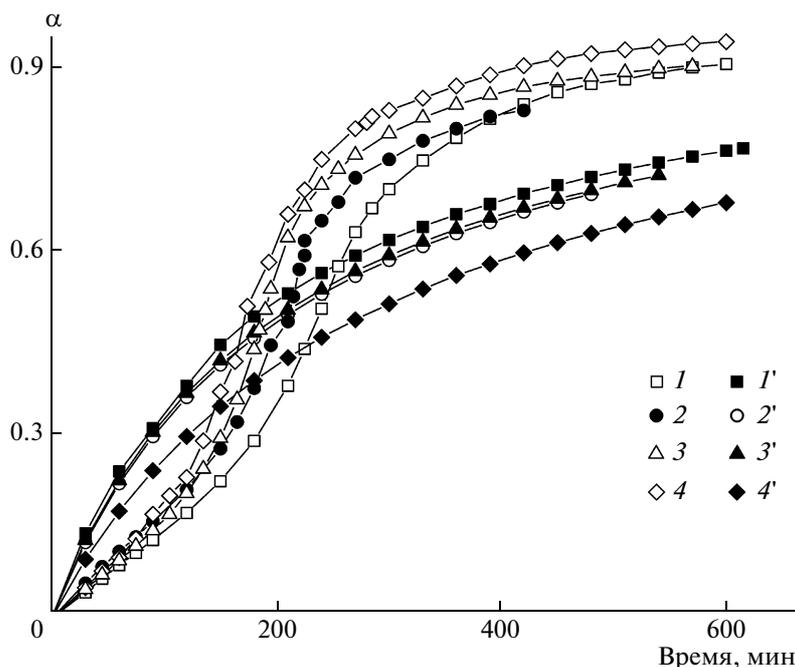


Рис. 5. Кинетические кривые образования ПС (1–4) и ПУ (1'–4') для ненаполненной (1, 1') и наполненных 1 (2, 2'), 2 (3, 3') и 5 мас. % аэросила (4, 4') смесей ПУ : ПС исходного состава 70 : 30 мас. %. [Кат] = 0, [I] = 0.06 моль/л.

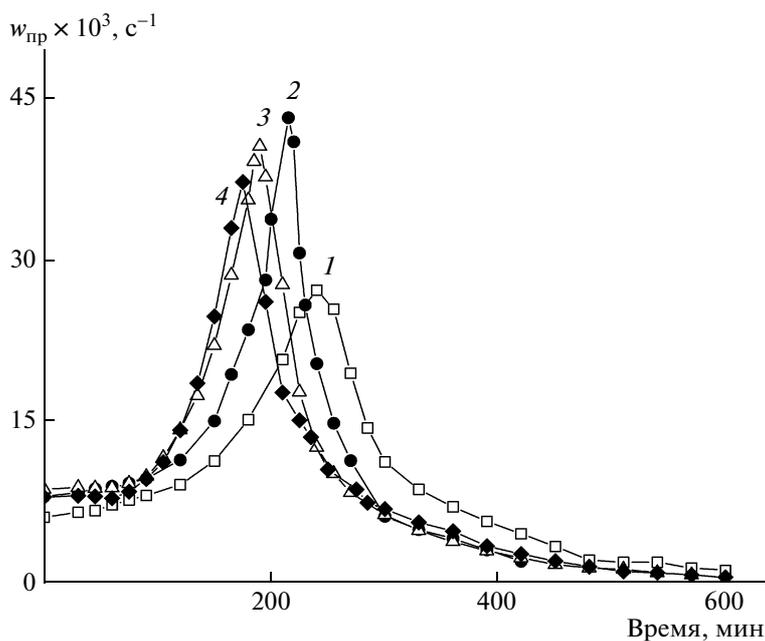


Рис. 6. Зависимость скорости полимеризации стирола от времени для ненаполненной (1) и наполненных 1 (2), 2 (3) и 5 мас. % аэросила (4) смесей ПУ : ПС исходного состава 70 : 30 мас. %. [Кат] = 0, [I] = 0.06 моль/л.

понентов ПУ, что приводит к уменьшению скорости уретанообразования.

Некоторые особенности формирования наполненных смесей прослеживаются при введении в них катализатора уретанообразования. Из рис. 7 и табл. 1 следует, что введение катализа-

тора в рассматриваемую смесь ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % не приводит к изменению зависимости скорости уретанообразования от степени наполнения: по-прежнему наблюдается падение скорости этой реакции с повышением содержания аэросила в смеси. Аналогичные зависимости

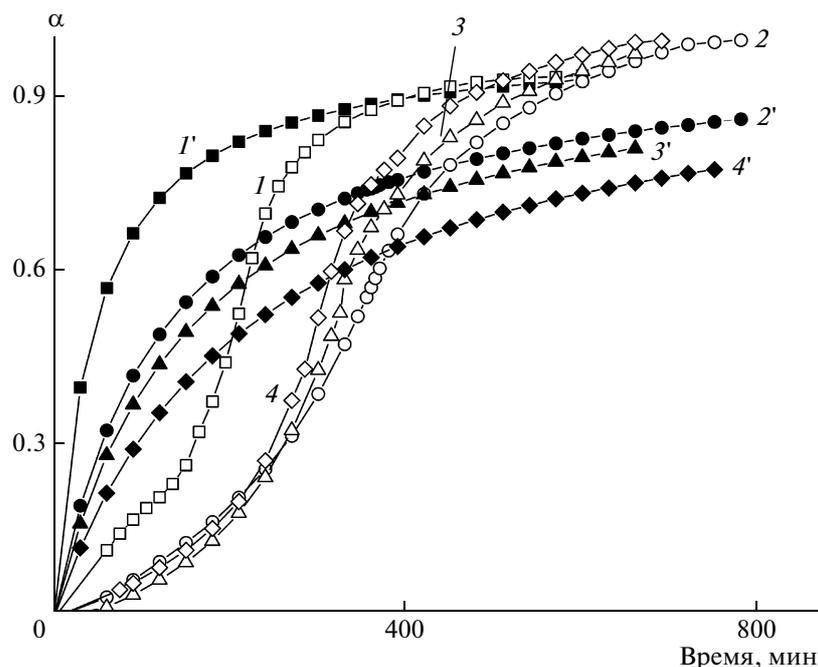


Рис. 7. Кинетические кривые образования ПС (1–4) и ПУ (1'–4') для ненаполненной (1, 1') и наполненных 1 (2, 2'), 2 (3, 3') и 5 мас. % аэросила (4, 4') смесей ПУ : ПС исходного состава 70 : 30 мас. %. $[Kат] = 1 \times 10^{-5}$, $[I] = 0.02$ моль/л.

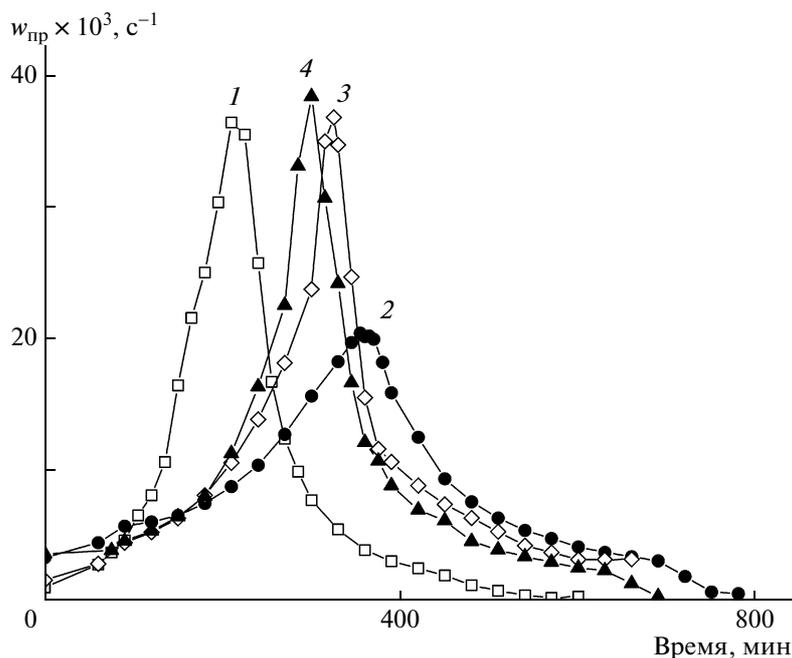


Рис. 8. Зависимость скорости полимеризации стирола от времени для ненаполненной (1) и наполненных 1 (2), 2 (3) и 5 мас. % аэросила (4) смесей ПУ : ПС исходного состава 70 : 30 мас. %. $[Kат] = 1 \times 10^{-5}$, $[I] = 0.02$ моль/л.

были получены при исследовании ненаполненных и наполненных смесей на основе линейного ПММА и этого же ПУ [9]. Однако обращает на себя внимание значительное снижение константы скорости образования ПУ при введении 1 мас. %

аэросила и небольшое ее падение при дальнейшем увеличении содержания наполнителя. На основании полученных данных можно предположить, что такое существенное падение скорости реакции образования ПУ, возможно, определяет-

ся связыванием большей части молекул катализатора поверхностью аэросила (помимо ограничения подвижности реагирующих молекул вследствие введения аэросила в систему).

Кинетика образования второго компонента (ПС) в наполненных смесях при введении катализатора отличается от кинетики процесса в отсутствие катализатора. Как видно на рис. 7 и 8, введение наполнителя снижает скорость полимеризации. При этом на начальных стадиях реакции (до автоускорения) количество аэросила практически не сказывается на ее скорости, и только при глубоких степенях превращения наблюдается ускорение полимеризации стирола в смесях, содержащих 2 и 5 мас. % наполнителя. Можно предположить, что при введении наполнителя в системе происходят два взаимоисключающих процесса.

С одной стороны (рис. 7), присутствие аэросила существенно снижает скорость уретанообразования, и, например, через 100 мин степень превращения ПУ составляет в наполненных смесях только ~25–40%, что не может сильно повлиять на изменение вязкости в системе. В отличие от этого в ненаполненной каталитической системе степень превращения групп NCO через это же время составляет уже ~70%, что должно привести к заметному снижению подвижности молекул в такой системе и, как следствие, значительной скорости полимеризации стирола, что мы и наблюдаем.

С другой стороны, по мере роста концентрации наполнителя увеличивается вязкость исходной смеси. Видимо, в рассматриваемом случае превалирует первый процесс, и скорость полимеризации снижается, и только при степени превращения ПУ больше 50% возрастание количества наполнителя приводит к незначительному повышению скорости полимеризации, которая, тем не менее, остается ниже таковой в ненаполненной смеси.

Как уже отмечалось выше, особенностью формирования смесей линейных полимеров *in situ* является наложение химических реакций образования компонентов смеси на процесс фазового разделения, начинающийся при достижении определенных значений ММ синтезируемых полимеров. В табл. 2 представлены время начала фазового разделения и его скорость на начальных стадиях для изученных систем ПУ–ПС в зависимости от количества введенного аэросила и кинетических параметров химических реакций. Здесь же даны и значения степени превращения компонентов, достигнутые к моменту начала фазового разделения.

Анализ полученных результатов показывает, что в целом процесс фазового разделения в системе ПУ–ПС, как ненаполненной, так и наполненной разным количеством аэросила, происходит значительно быстрее, чем в ранее изученной системе ПУ–ПММА [9] (время начала фазового разделения меньше, а его скорость на начальных стадиях выше). Для смеси ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % зависимость параметров фазового разделения от количества введенного аэросила независимо от концентрации инициатора реакции полимеризации и наличия или отсутствия катализатора реакции уретанообразования такая же, как и для системы ПУ–ПММА: введение аэросила приводит к увеличению времени начала фазового разделения и уменьшению его скорости, т.е. наполнитель для смеси такого состава является своего рода компатибилизатором, замедляющим процесс фазового разделения. Степень превращения ПУ в момент начала фазового разделения уменьшается, что, очевидно, связано с уменьшением скорости уретанообразования при введении в смесь наполнителя; при этом, чем больше в системе наполнителя, тем медленнее происходит фазовое разделение и тем меньше степень превращения ПУ в момент его начала. Степень превращения ПС в данный момент на порядок ниже степени превращения ПУ и практически не зависит от введения аэросила и его количества в системе. Замедление процесса фазового разделения в смеси ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % при введении в нее аэросила и повышении его концентрации, по-видимому, можно объяснить увеличением вязкости ненаполненной системы по сравнению с ненаполненной.

Введение в смесь катализатора реакции уретанообразования или рост концентрации инициатора реакции образования ПС не изменяет общей картины поведения смеси ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. %, хотя следует отметить, что в катализируемой системе фазовое разделение происходит несколько быстрее, чем в некатализируемой, а при увеличении концентрации инициатора с 0.02 до 0.06 моль/л время начала фазового разделения уменьшается практически при тех же значениях скорости фазового разделения на начальных стадиях.

Если рассматривать зависимость параметров фазового разделения в наполненных смесях ПУ–ПС от их состава, то видно (табл. 2), что увеличение содержания ПС-составляющей до 40 и 50 мас. % приводит к кардинальному изменению зависимости этих параметров от количества введенного аэросила. В отличие от смеси ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % для смесей ПУ : ПС состава 60 : 40 и 50 : 50 мас. % введение аэросила и повы-

Таблица 2. Параметры фазового разделения, индуцированного реакциями образования *in situ* линейных ПУ и ПС в ненаполненных и наполненных аэросилом смесях ПУ–ПС

Состав смеси ПУ : ПС, мас. %	[Кат] × 10 ⁵ , моль/л	[I] × 10 ² , моль/л	Количество аэросила, мас. %	Время начала фазового разделения, мин	2R(q) × 10 ³ , с ⁻¹	Степень превращения в момент начала фазового разделения, %	
						ПУ	ПС
70 : 30	0	2	0	22.5	0.98	13.0	1.0
			1	27.5	1.02	12.1	0.5
			2	30.0	0.80	12.8	0.4
			5	32.0	0.60	11.0	3.0
60 : 40	0	2	0	22.0	1.20	11.0	0.7
			1	17.5	1.50	6.0	0.6
			2	13.0	1.71	4.1	0.6
			5	11.0	2.25	2.2	0.6
50 : 50	0	2	0	15.0	1.42	4.1	0.4
			1	15.0	1.67	3.2	0.8
			2	13.0	2.00	2.5	0.9
			5	10.0	2.53	1.8	0.6
70 : 30	1	2	0	17.5	1.50	22.8	3.0
			1	21.5	1.17	13.7	1.3
			2	26.5	1.07	14.0	1.3
			5	28.0	0.53	11.0	0.8
70 : 30	0	6	0	10.0	1.61	8.3	1.1
			1	10.0	1.03	8.0	0.3
			2	12.5	0.75	8.1	0.6
			5	13.0	0.70	5.8	2.1

шение его количества вызывает ускорение фазового разделения (время начала фазового разделения уменьшается, а его скорость на начальных стадиях растет) (табл. 2, рис. 9).

Ускорение фазового разделения при увеличении количества наполнителя в формирующейся системе ПУ–ПС отличает ее от ранее изученной системы ПУ–ПММА [9]. Такое различие процессов фазового разделения в сопоставляемых системах, очевидно, можно объяснить наличием или отсутствием селективной адсорбции компонентов на поверхности аэросила. Так, для смесей ПУ–ПММА из-за наличия карбонильных групп (C=O) как в ПУ, так и в ПММА, а также атомов кислорода простых эфирных групп (C–O–C) олигоэфирного блока ПУ возможно образование водородных связей между ними и силанольными группами (Si–OH) аэросила. В данном случае

аэросил действует как компатибилизатор, вследствие чего замедляется процесс фазового разделения в рассматриваемой системе. Для смесей ПУ–ПС возможна преимущественная адсорбция макромолекул ПУ вследствие их большего взаимодействия с поверхностью аэросила по сравнению с более слабым взаимодействием бензолного кольца ПС и стирола и двойных связей последнего. Это может приводить к дестабилизации системы. При большом содержании ПУ в смеси ПУ : ПС состава 70 : 30 мас. % с увеличением концентрации вводимого аэросила даже при предполагаемой преимущественной адсорбции на нем ПУ возрастающая исходная вязкость системы может быть причиной снижения скорости фазового разделения. Это заключение сделано на основании результатов работы [26], в которой исследовалось влияние наночастиц наполнителя на

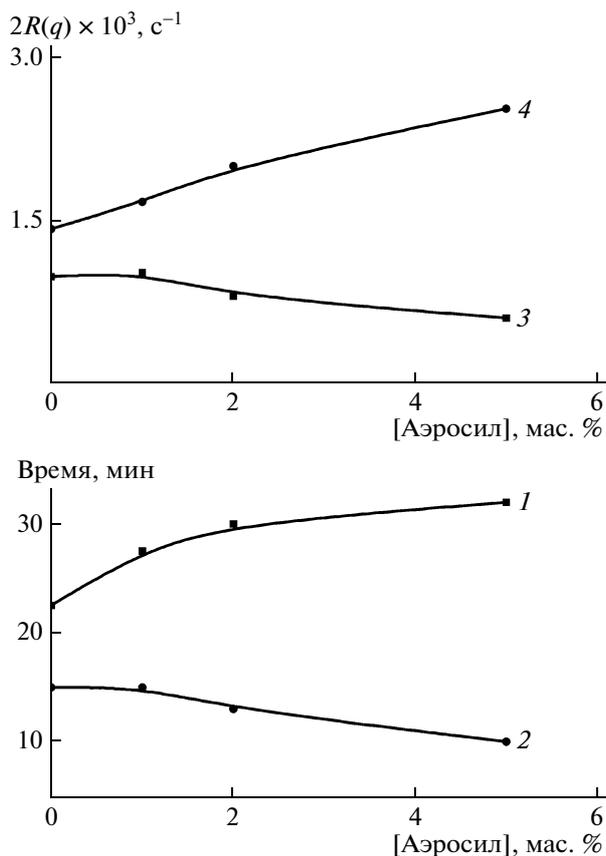


Рис. 9. Зависимость времени начала фазового разделения (1, 2) и его скорости на начальных стадиях (3, 4) от содержания аэросила для смесей ПУ : ПС исходного состава 70 : 30 (1, 3) и 50 : 50 мас. % (2, 4). [Кат] = 0, [I] = 0.02 моль/л.

фазовое разделение смеси дейтерированный ПММА—сополимер стирола с акрилонитрилом. Было обнаружено, что после отжига смеси при температуре выше спинодали (система с НКТС), т.е. в условиях, где происходит фазовое разделение, наночастицы распределяются в обогащенной ПММА фазе, и их роль сводится к повышению вязкости системы, что должно замедлять фазовое разделение.

В изучаемой нами смеси ПУ—ПС с увеличением содержания стирола эффект повышения вязкости ослабляется и возрастает роль дестабилизирующего фактора (табл. 2). Дестабилизирующее влияние наполнителя (немодифицированного аэросила) наблюдали также авторы работы [27] для смесей ПС с полиизобутиленом (система с ВКТС). Модификация поверхности аэросила прививками цепей ПС слегка понижала ВКТС, а прививка силана приводила к существенному стабилизирующему эффекту. К подобному эффекту стабилизации наполненной смеси дейтерированный ПММА—сополимер стирола с акри-

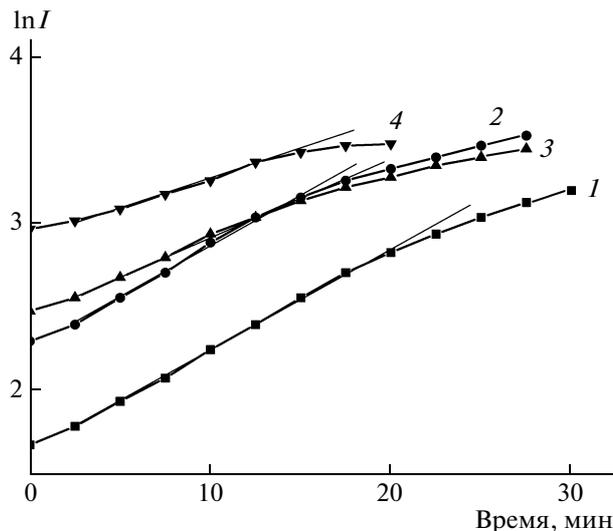


Рис. 10. Зависимость $\ln I$ от времени после начала фазового разделения для ненаполненной (1) и наполненных 1 (2), 2 (3) и 5 мас. % аэросила (4) смесей ПУ : ПС исходного состава 70 : 30 мас. %. [Кат] = 0, [I] = 0.02 моль/л.

лонитрилом приводила и модификация наночастиц аэросила прививкой на его поверхность макромолекул ПММА с хлорсодержащими концевыми группами [28].

Однако в работе [29] при исследовании адсорбции из растворов смесей ПК, содержащего карбонильные группы, с ПС на аэросиле обнаружен сложный характер зависимости селективной адсорбции от состава смесей. В частности, было показано, что ПК преимущественно адсорбируется на аэросиле при высоком и низком содержании его в смеси, в то время как ПС преимущественно адсорбируется при составах, близких к 1 : 1, что, в принципе, должно приводить к сложному влиянию наполнителя на форму фазовой диаграммы [29]. Дестабилизирующее влияние активного наполнителя наблюдали и для формирующихся полу-ВПС на основе линейного и сетчатого ПУ [30] или линейного ПУ и сетчатого полиэпоксидицианурата [31]. Введение наполнителя в эти системы способствовало углублению процессов фазового разделения, что авторы связали с преимущественной адсорбцией одного из компонентов на наполнителе.

На рис. 10 и 11 для примера представлены зависимости логарифма интенсивности светорассеяния от времени для смесей ПУ : ПС состава 70 : 30 и 50 : 50 мас. % при концентрации катализатора, равной нулю, и инициатора 0.02 моль/л. Видно, что начальные участки этих зависимостей являются линейными. Аналогичные зависимости получены для смесей ПУ : ПС состава 60 : 40 и 70 : 30 мас. % при других концентрациях инициа-

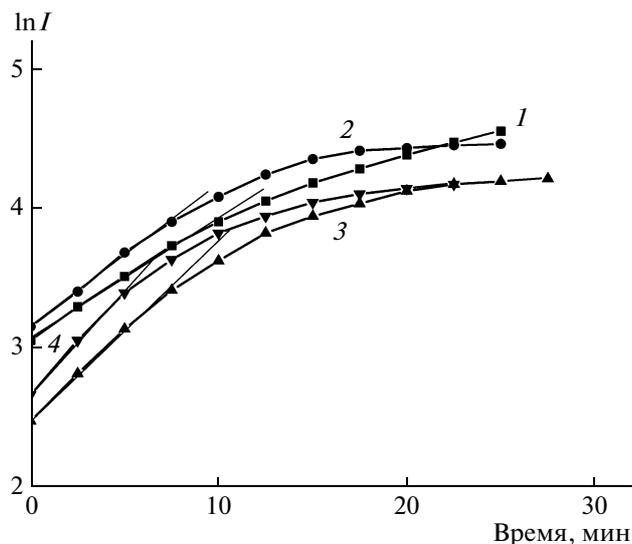


Рис. 11. Зависимость $\ln I$ от времени после начала фазового разделения для ненаполненной (1) и наполненных 1 (2), 2 (3) и 5 мас. % аэросила (4) смесей ПУ:ПС исходного состава 50 : 50 мас. %. $[Cat] = 0$, $[I] = 0.02$ моль/л.

тора и катализатора. Учитывая, что такая линейность зависимости $\ln I = f(t)$ является одним из критериев спиноподобного механизма фазового разделения [16, 17], можно предположить, что на начальных стадиях по этому механизму происходит фазовое разделение и в системе ПУ–ПС; начальные стадии фазового разделения являются достаточно короткими, особенно для смеси ПУ : ПС состава 50 : 50 мас. % (5–10 мин). Затем наблюдается отклонение от линейности графиков зависимости $\ln I = f(t)$, что характерно для более поздних стадий, где динамика фазового разделения описывается степенными зависимостями (динамическим скейлингом) [32].

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменение природы компонента, образующегося радикальной полимеризацией, в формирующихся *in situ* наполненных смесях линейных полимеров, отражается на кинетике его образования и фазовом разделении, проходящем в ходе реакций. Замена ММА на стирол приводит к изменению кинетики фазового разделения. При увеличении содержания стирола (смеси ПУ : ПС состава 60 : 40 и 50 : 50 мас. %) и возрастании количества наполнителя в указанных системах в отличие от смесей ПУ–ПММА наблюдается ускорение фазового разделения, что может быть связано с преимущественной адсорбцией ПУ на поверхности аэросила. В отличие от смеси ПУ–ПММА, в которой введение аэросила несколько замедляло полимеризацию ММА [9], в системе ПУ–ПС имеет место ускорение полимеризации стирола. Такое различие, по-видимому, может быть обу-

словлено разными условиями проходящей *in situ* полимеризации стирола и метилметакрилата в смеси с одновременно формирующимся ПУ.

Авторы выражают благодарность А.Е. Нестерову за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. // Adv. Polym. Sci. 2007. V. 208. P. 1.
2. Tanabe T., Furukawa H., Okada M. // Polymer. 2003. V. 44. № 17. P. 4765.
3. He X., Widmaier J.-M., Meyer G.C. // Polym. Int. 1993. V. 32. № 3. P. 295.
4. Heim Ph., Wrotecki C., Avenel M., Gaillard P. // Polymer. 1993. V. 34. № 8. P. 1653.
5. Okada M., Inoue G., Ikegami T., Kimura K., Furukawa H. // Polymer. 2004. V. 45. № 12. P. 4315.
6. Алексеева Т.Т. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 4. С. 545.
7. Алексеева Т.Т., Липатов Ю.С., Менжерес Г.Я., Гришук С.И. // Докл. НАН Украины. 2002. № 2. С. 137.
8. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Антоненко О.И. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1042.
9. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Антоненко О.И. // Укр. хим. журн. 2007. Т. 73. № 5. С. 53.
10. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E., Antonenko O.I. // Polym. Int. 2003. V. 52. № 5. P. 664.
11. Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 4. С. 883.
12. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. С. 553.
13. Stagg H.E. // Analyst. 1946. V. 71. № 849. P. 557.
14. Reich S., Cohen Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1255.
15. Horichko E.Y., Kuksin A.M., Horichko V.V., Nesterov A.E., Muzhev V.V., Lebedev Y.V. // React. Funct. Polym. 1997. V. 33. № 2–3. P. 351.
16. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 93.
17. Van Aartsen J.J., Smolders C.A. // Eur. Polym. J. 1970. V. 6. № 8. P. 1105.
18. Косянчук Л.Ф., Игнатова Т.Д., Липатов Ю.С., Антоненко О.И., Дзумедзей Ю.И. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 7. С. 1165.
19. Kosyanchuk L.F., Lipatov Yu.S., Babkina N.V., Yarovaya N.V., Antonenko O.I. // J. Polym. Mater. 2005. V. 21. № 1. P. 105.
20. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. // Polym. Int. 2002. V. 51. № 9. P. 772.
21. Липатова Т.Э., Бакало Л.А. // Кинетика и механизм реакции образования полимеров. Киев: Наукова думка, 1977. С. 76.

22. Тигер Р.П., Бехли Л.С., Бондаренко С.П., Энтелис С.Г. // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. № 8. С. 1563.
23. Шумский В.Ф., Липатов Ю.С., Фабуляк Ф.Г., Гетманчук И.П. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2248.
24. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л.: Наука, 1965.
25. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974.
26. Chung H.-J., Taubert A., Deshmukh R.D., Composto R.J. // Europhys. Lett. 2004. V. 68. № 2. P. 219.
27. Karim A., Liu D.-W., Douglas J.F., Nakatani A.I., Amis E.J. // Polymer. 2000. V. 41. № 23. P. 8455.
28. Chung H.-J., Ohno K., Fukuda T., Composto R.J. // Nano Lett. 2005. V. 5. № 10. P. 1878.
29. Nesterov A.E., Horichko V.V., Lipatov Yu.S., Gritsenko O.T. // Ukr. Polym. J. 1992. V. 1. № 2. P. 132.
30. Brovko O.O., Sergeeva L.M., Kuznetsova V.P., Lemeshko V.N. // Eur. Polym. J. 1999. V. 35. № 11. P. 2045.
31. Сергеева Л.М., Слинченко Е.А., Бровко А.А., Файнлейб А.М., Недашковская Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 5. С. 913.
32. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of Polymer Blends. Lancaster; Basel: Technomic. Publ. Co, 1997.

УДК 541.64:542.954

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

© 2010 г. А. Е. Чалых*, Е. С. Жаворонок*, Э. А. Кочнова**

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

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125820 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 04.03.2009 г.

Принята в печать 24.08.2009 г.

Обобщены результаты исследования процессов, протекающих при смешении реакционноспособных карбоксилсодержащих бутадиен-нитрильных каучуков и дианового эпоксидного олигомера. Рассмотрены закономерности взаимодиффузии, реокинетики, химических реакций в каучук-эпоксидных системах. Определены кинетические параметры и энергия активации химических и диффузионных процессов. Процесс смешения эпоксидного олигомера и каучука можно разбить на четыре этапа. На первом развиваются процессы взаимодиффузии в отсутствие химического взаимодействия. Второй этап характеризуется преимущественным взаимодействием карбоксильных и эпоксидных групп. На третьем происходит одновременное взаимодействие карбоксильных, эпоксидных и вторичных гидроксильных групп, в результате чего образуется разветвленный аддукт. На завершающем четвертом этапе наблюдается гелеобразование, приводящее к изменению механических и адгезионных свойств композиций.

Смеси каучуков и диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) находят широкое применение при создании эластичных композиционных материалов различного назначения [1, 2]. Установлено, что введение в состав макромолекул олигомерного каучука реакционноспособных функциональных групп придает композициям на его основе специальные свойства, появление которых связано в том числе с возможностью химического взаимодействия каучука и ЭО [3–5]. Так, наличие в каучуке карбоксильных групп улучшает сопротивление разрыву и раздиру, повышает износостойкость материала, позволяет регулировать адгезионные свойства композиций [3].

Известно, что химические реакции в олигомерных системах обладают некоторой спецификой по сравнению с аналогичными реакциями между низкомолекулярными веществами [5, 6]. Например, значительный рост вязкости и снижение трансляционной подвижности компонентов в процессе химического взаимодействия олигомеров приводит к переходу реакции структурообразования в диффузионно-контролируемую область [7]. Важную роль в олигомерных системах

играет термодинамическая совместимость компонентов и эволюция фазового состояния смесей при химическом взаимодействии компонентов [6, 8].

С этой точки зрения значительный интерес представляют системы с полной совместимостью компонентов, в которых кинетика процесса структурообразования не осложнена аморфным расслоением и формированием дисперсных структур различной надмолекулярной и фазовой организации. К числу таких объектов относятся, например, смеси карбоксилсодержащих бутадиен-нитрильных каучуков (СКН) с ЭД-20 [4, 9]. В проведенных ранее исследованиях было показано, что эти системы до начала отверждения находятся в области истинных растворов (выше ВКТР) [9]; также были определены кинетические характеристики процесса смешения [9, 10], изучены структура и свойства формирующегося продукта [11].

Цель настоящей работы – обобщение полученных ранее экспериментальных закономерностей и разработка механизма структурообразования в системе карбоксилсодержащий СКН–ЭО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на смеси олигомерного бутадиен-нитрил-метакрилового каучука

E-mail: zhavoronok_elena@mail.ru (Жаворонок Елена Сергеевна).

СКН-26-1А со статистическим распределением карбоксильных групп ($M_n = 3 \times 10^3$, содержание карбоксильных групп 2.9 мас. %, содержание акрилонитрила 20.3 мас. %) и дианового эпоксидного олигомера ЭД-20 ($M_n = 390$, содержание эпоксидных групп 21.9 мас. %).

Взаимодиффузию исследовали методом оптической интерферометрии [12, 13] в интервале 291–403 К. Образцы для реокинетических исследований, химического и гель-золь-анализа, а также оценки термомеханических и деформационно-прочностных свойств готовили тщательным смешением СКН и ЭО с последующим прогреванием при постоянной температуре от 100 до 150°C. Реологические свойства композиций изучали с помощью реометра “Вискоскан ВС 11” с рабочим узлом конус–плоскость при постоянной температуре 70°C и разной температуре предварительного прогревания в диапазоне 100–150°C [10]. Содержание карбоксильных и эпоксидных групп рассчитывали в соответствии с традиционными методиками [14]. Гель-золь-анализ проводили экстракцией в ацетоне с помощью прибора Сокслета [15]. Отбор проб для определения содержания функциональных групп прекращали после появления гель-фракции. Температуру стеклования смесей находили на установке УИП-70М (скорость повышения температуры 5 град/мин). Деформационно-прочностные свойства исследовали при комнатной температуре на разрывной машине “Instron 1221” (скорость деформации 50 мм/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 обобщены экспериментальные данные для композиции СКН–ЭО, демонстрирующие изменение диффузионных, реологических и молекулярно-массовых характеристик (в том числе ММ компонентов, рассчитанной по изменению коэффициента диффузии [9], концентрации эпоксидных и карбоксильных групп, а также содержания гель-фракции) в процессе ее термообработки. Каждое из перечисленных выше свойств несет разную информацию о происходящих в системе химических превращениях. На этом основании весь временной интервал процесса структурообразования разделяется на несколько этапов. Переходу от одного этапа к другому соответствует некоторое значение времени, названное, по предложению [7], “критическими точками” t_i^* . Таким образом, t_1^* определяет переход от первого этапа ко второму, t_{II}^* – от второго к

Таблица 1. Значения “критического времени” t_i^* (мин) для системы СКН-26-1А–ЭД-20 = (61 : 39 мас. %)

Метод исследования	t_I^*	t_{II}^*	t_{III}^*	t_I^*	t_{II}^*	t_{III}^*
	120°C			140°C		
Интерферометрия	7.2	–	–	2.7	–	–
Вискозиметрия	–	107	177	–	60	120
Химический анализ (по Δ)	–	105	–	–	60	–
Гель-золь-анализ	–	–	180	–	–	120

третьему и т.д. Численные значения t_i^* представлены в табл. 1.

На первом наиболее коротком этапе при $t < t_1^*$ наблюдается постоянство парциальных коэффициентов диффузии (рис. 2), характеризующих трансляционную подвижность диффундирующих макромолекул ЭО в фазе каучука D_{12} (аналогично – для диффузии СКН в фазе эпоксидного олигомера D_{21}) и ММ диффундирующих компонентов, рассчитанной по ним (рис. 1, кривые 2 и 3). При этом кинетика перемещения изоконцентрационных плоскостей подчиняется закону Фика (рис. 1, кривая 1), а концентрационные зависимости коэффициента взаимодиффузии выражены крайне слабо (рис. 3). Концентрация карбоксильных и эпоксидных групп (рис. 1, кривые 4 и 5), эффективная вязкость смеси и содержание гель-фракции (рис. 1, кривые 8 и 9) также постоянны, что указывает на сколько-нибудь заметное отсутствие процессов химического взаимодействия функциональных групп компонентов. Таким образом, на этом этапе система представляет собой раствор исходных компонентов, а те незначительные изменения, которые наблюдаются в тех или иных экспериментах, связаны, по нашему мнению, с выравниванием в смеси концентрационных неоднородностей.

При $t > t_1^*$ начинается заметное изменение всех регистрируемых параметров. В градиентных системах замедляется скорость движения изоконцентрационных плоскостей в фазу СКН и фазу ЭО (рис. 1, кривая 1) и снижаются парциальные коэффициенты диффузии (рис. 2), а в растворах уменьшается содержание карбоксильных и эпоксидных групп (рис. 1, кривые 4 и 5) и возрастает вязкость системы (рис. 1, кривая 8). Поскольку при $t_1^* < t < t_{II}^*$ наблюдается практически эквива-

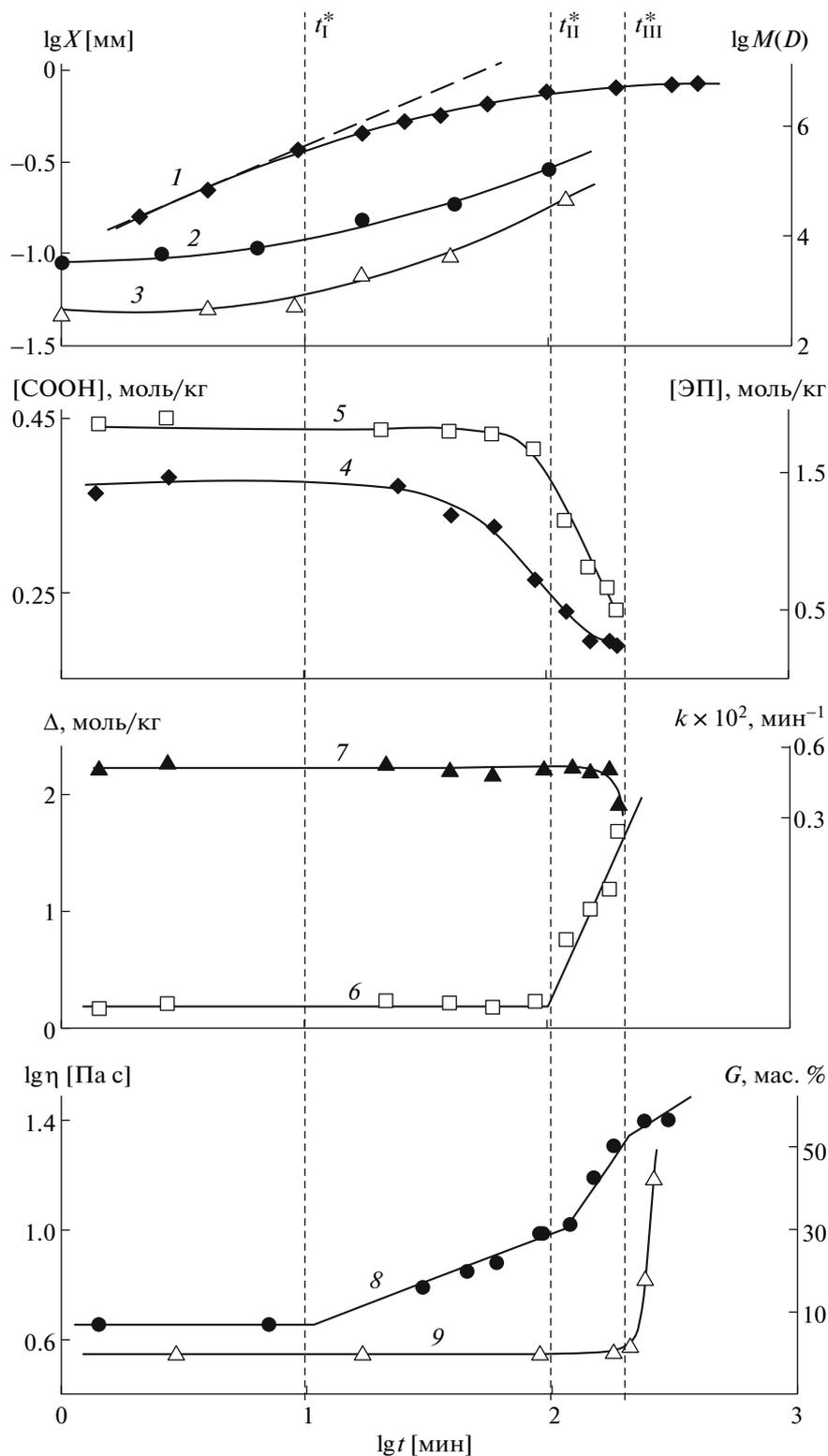


Рис. 1. Общая схема процесса совмещения карбоксилсодержащего каучука СКН-26-1А и эпоксидного олигомера ЭД-20. (СКН-26-1А) : (ЭД-20) = 61 : 39 мас. %, $T = 120^{\circ}\text{C}$. 1–3 – кинетика движения изоконцентрационной плоскости при $\phi_{\text{ЭД-20}} = 1$ (1) и изменение ММ СКН (2) и ЭО (3), рассчитанной по коэффициенту диффузии; 4, 5 – расход карбоксильных (4) и эпоксидных (5) групп; 6 – относительный расход эпоксидных и групп $\sim\text{COOH}$ ($\Delta = [\text{ЭП}] - [\text{COOH}]$); 7 – изменение константы скорости расхода $\sim\text{COOH}$ групп; 8, 9 – увеличение вязкости и содержания гель-фракции соответственно.

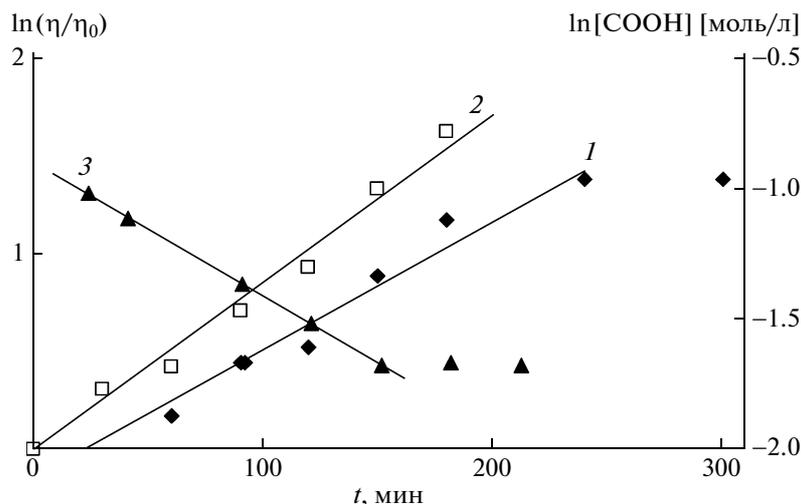


Рис. 4. Определение k_{η} (1, 2) и k_{COOH} (3) для системы СКН-26-1А-ЭД-20 = (61 : 39 мас. %) при температуре термообработки 120 (1, 3) и 140°C (2) [10].

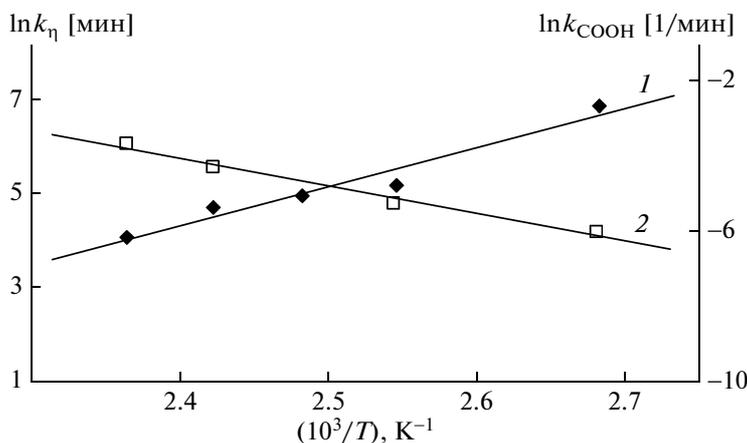


Рис. 5. Температурная зависимость временного параметра k_{η} , характеризующего темп нарастания вязкости (1), и константы скорости k_{COOH} (2). Бинарная система СКН-26-1А-ЭД-20 = (61 : 39 мас. %).

(рис. 1, кривая 7). По нашему мнению, это означает переход процесса структурообразования из кинетической области в диффузионно-контролируемую область.

Логарифмические анаморфозы кинетических кривых нарастания вязкости и расходования карбоксильных групп в кинетической области представляют собой прямые (рис. 4), что позволяет определить параметр k_{η} и эффективную константу скорости k_{COOH} реакции псевдопервого порядка. По температурным зависимостям этих параметров в координатах уравнения Аррениуса (рис. 5) были рассчитаны эффективные энергии активации E_a химического взаимодействия СКН и ЭО (табл. 2). Данные о временных и температурных зависимостях парциальных коэффициентов диффузии D_{12} и D_{21} [9] также позволили найти

эффективную энергию активации процесса массопереноса, значения которой представлены в табл. 2. Сопоставление полученных величин E_a показывает, что в общем случае энергия активации химического процесса превышает энергию активации диффузии и вязкого течения каучук-эпоксидной системы. Однако различие между ними относительно невелико, что, по нашему мнению, указывает на склонность системы к переходу в диффузионно-контролируемую область.

При достижении времени t_{III}^* начинает формироваться трехмерная сшитая структура. Каучук-эпоксидная система при $t \geq t_{III}^*$ характеризуется относительно невысоким содержанием гелефракции (не более 50%) и появлением обратимых высокоэластических деформаций [11]. Согласно

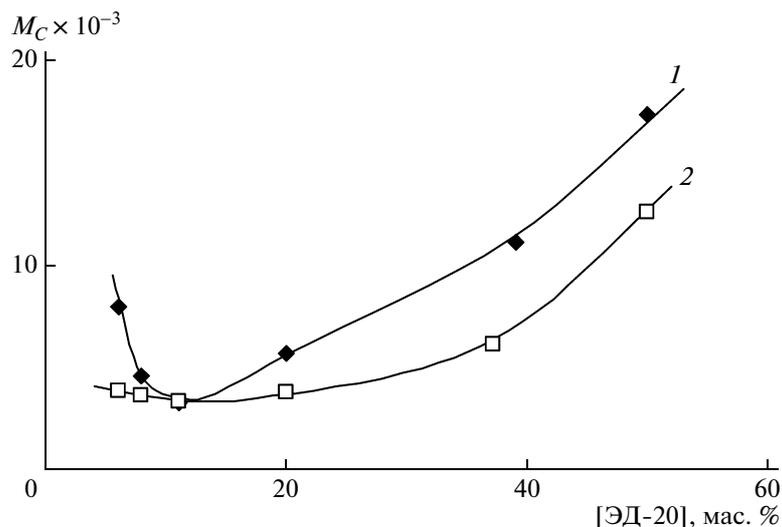


Рис. 6. Концентрационная зависимость M_C для системы СКН-26-1А–ЭД-20 через 7 ч предварительного прогрева при 120 (1) и 140°C (2) [11].

данным, полученным в работе [11], здесь имеет место образование единой трехмерной сетки, которую можно считать редко сшитой (рис. 6), с распределенными в ней продуктами реакций (1) и (2). По-видимому, именно с этим связан аномальный характер изменения вязкости при $t > t_{III}^*$ (рис. 1г). Как отмечено ранее [9], каучук-эпоксидная система при $t > t_{III}^*$ набухает, но не растворяется в исходных СКН и ЭО. Однако тот факт,

что ей присуща лишь одна температура стеклования [11], указывает на отсутствие макроскопической дисперсной фазы.

Таким образом, совмещение карбоксилсодержащего СКН и ЭО заканчивается формированием трехмерной редко сшитой структуры. Предложенная общая схема совмещения карбоксилсодержащего каучука и эпоксидного олигомера, учитывающая как диффузионные процессы, так и химическое взаимодействие компонентов, поз-

Таблица 2. Эффективная энергия активации процессов, происходящих при совмещении карбоксилсодержащего каучука и эпоксидного олигомера СКН-26-1А–ЭД-20 = (61 : 39 мас. %)

Процесс	E_a , кДж/моль	Параметр, по температурной зависимости которого определяли E_a	Литература
Вязкое течение			
СКН-26-1А	62.7	Эффективная вязкость	[4]
ЭД-20	80.4		
Взаимодиффузия	60.1	Коэффициент взаимодиффузии D_V	[9]
Диффузия СКН в ЭО	61.7	D_V , полученный экстраполяцией в область бесконечно малого содержания СКН	[9]
Диффузия ЭО в СКН	70.1	D_V , полученный экстраполяцией в область бесконечно малого содержания ЭО	[9]
Химическое взаимодействие	67.4	k , рассчитанный по изменению D_{12}	[9]
	54.0	k , рассчитанный по изменению D_{21}	
	66.8	k , рассчитанный по изменению η	[10]
	65.8	k , определенная по расходу групп $\sim\text{COOH}$	[10]

воляет направленно регулировать смещение реакционноспособных олигомеров, не опасаясь нежелательного гелеобразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шварц А.Г., Динзбург Б.Н.* Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972.
2. *Могилевич М.М., Туров Б.С., Морозов Ю.Л., Уставщиков Б.Ф.* Жидкие углеводородные каучуки. М.: Химия, 1983.
3. *Соболев В.М., Бородина И.В.* Промышленные синтетические каучуки. М.: Химия, 1977.
4. *Жаворонок Е.С.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им Д.И. Менделеева, 2001.
5. *Межиковский С.М.* Физикохимия реакционноспособных олигомеров: Термодинамика, кинетика, структура. М.: Наука, 1998.
6. *Межиковский С.М., Аринштейн А.Э., Дебердеев Р.Я.* Олигомерное состояние вещества. М.: Наука, 2005.
7. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
8. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
9. *Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2147.
10. *Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Бару Р.Л.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 1. С. 43.
11. *Чалых А.Е., Жаворонок Е.С., Кочнова З.А., Киселев М.Р.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 6. С. 91.
12. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
13. *Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П.* Оптический диффузиометр ОДА-2. Препринт ИФХ РАН 3d-96. М., 1996.
14. *Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А.* Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
15. *Карякина М.И.* Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988.
16. *Fish W., Hoffmann W.* // Makromol. Chem. 1961. В. 8. S. 44.
17. *Shechter Z., Wynstra J.* // Ind. Eng Chem. 1956. V. 48. № 1. P. 86.